



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

**«Μελέτη της προσρόφησης του Μαγγανίου από την αγριαγκινάρα
(*Cynara cardunculus*) σε διάφορες θερμοκρασίες»**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΣΕΚΟΥΡΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΔΗΜΗΡΚΟΥ ΑΝΘΟΥΛΑ**

**ΒΟΛΟΣ
ΙΟΥΝΙΟΣ 2017**



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ**

‘Μελέτη της προσρόφησης του μαγγανίου από την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*) σε διάφορες θερμοκρασίες’

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΣΕΚΟΥΡΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΗΜΗΡΚΟΥ ΑΝΘΟΥΛΑ

ΜΕΛΟΣ: ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ-ΜΑΚΡΑΝΤΩΝΑΚΗ ΜΑΡΙΑ

ΜΕΛΟΣ: ΓΚΟΛΙΑ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

ΒΟΛΟΣ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

- Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς Τον Άγιο Τριαδικό Θεό διότι η Πρόνοια Του με αξίωσε να ενταχθώ στην Ανώτατη Πανεπιστημιακή Εκπαίδευση και να ολοκληρώσω τις σπουδές μου συγγράφοντας την παρούσα πτυχιακή διατριβή.
- Με το πέρας της πτυχιακής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την επιβλέπουσα καθηγήτρια κα Δημήρκου Ανθούλα, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου μια εργασία με ερευνητικό περιεχόμενο, αλλά και για την πολύπλευρη στήριξη και αρωγή που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της πτυχιακής μου. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά τόσο για τις επιστημονικές της συμβουλές όσο και για την ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφερε όχι μόνο κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας αλλά και μετέπειτα.
- Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα Μ. Σακελλαρίου-Μακραντωνάκη, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Γεωργικής Υδραυλικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για την συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή και για τον χρόνο που αφιέρωσε στην διόρθωση της παρούσας πτυχιακής διατριβής.
- Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. κα Ε. Γκόλια ΕΔΠ, του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος για την συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή και για τον χρόνο που αφιέρωσε στην διόρθωση της παρούσας πτυχιακής διατριβής.
- Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, τους γονείς μου, τα αδέρφια μου αλλά και τους παππούδες μου, για τους κόπους και τις θυσίες που έκαναν όλα αυτά τα χρόνια προκειμένου να φτάσει στο τέλος του όλο αυτό το ταξίδι. Η αρωγή τους ήταν εξαιρετικά σημαντική και η παρουσία τους στη ζωή μου έπαιξε καταλυτικό παράγοντα για να συνεχίσω να αγωνίζομαι όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	6
1.1 Προσρόφηση	6
1.1.1 Βασικές αρχές προσρόφησης.....	6
1.2 Αγριαγκινάρα (<i>Cynara Cardunculus</i>)	9
1.3 Μαγγάνιο	12
1.3.1. Εισαγωγή	12
1.3.2 Προέλευση του μαγγανίου	12
1.3.2α Γεωχημική προέλευση του μαγγανίου	12
1.3.2β Προσθήκη μαγγανίου στο έδαφος με λιπάσματα	13
1.2.3. Χρήση φυτοφαρμάκων.	14
1.2.4. Χρήση λάσπης από βιολογικό καθαρισμό και οικιακή χρήση.....	14
1.2.5. Το μαγγάνιο στο εδαφικό διάλυμα.....	14
1.2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του μαγγανίου.	15
1.2.6α. Συνθήκες οξείδωσης και αναγωγής.....	15
1.2.6β. pH του εδάφους.....	15
1.2.7. Τροφοπενία Μαγγανίου στα φυτά	16
1.2.7β. Τοξικότητα Μαγγανίου στα φυτά	19
1.3 Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης	23
1.3.1 Κινητικές Προσρόφησης.....	25
1.3.2 Μοντέλα Κινητικής	25
1.3.3 Ισόθερμες Προσρόφησης.....	26
1.3.4 Εξίσωση Langmuir	27
1.3.5 Εξίσωση Freundlich	30
1.3.6 Εξίσωση Temkin	31
1.4 Θερμοδυναμική.....	31
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	33
2.1 Διαδικασία Πειράματος	33
2.1.2 Ενεργοποίηση Αγριαγκινάρας.....	33
2.2 Υλικά και Αντιδραστήρια	33
2.2.1 Πείραμα Προσρόφησης Μαγγανίου από Αγριαγκινάρα	34
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	36
4. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ	47
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ	50
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	51

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

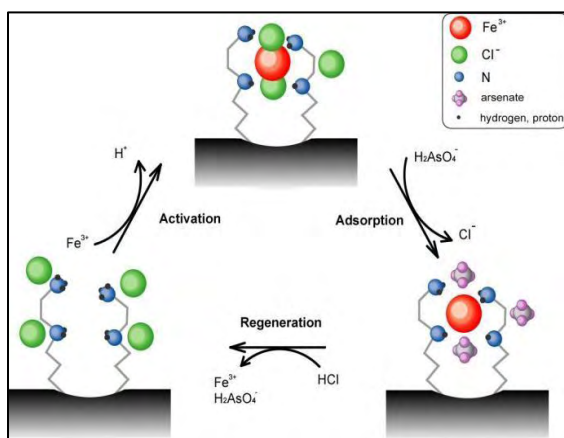
Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της προσρόφησης μαγγανίου από πέλετ αγριαγκινάρας των οποίων αυξήθηκε η προσροφητική τους ικανότητα με την χρήση 4N υδροχλωρικού οξέος. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων μαγγανίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 $\mu\text{gMn/ml}$. Η αναλογία αγριαγκινάρας διαλύματος ήταν 1/500. Το πείραμα προσρόφησης πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (20, 40 και 60 $^{\circ}\text{C}$) και τρεις επαναλήψεις. Τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης προσαρμόστηκαν σε τρία μοντέλα προσρόφησης (Langmuir, Freundlich, Temkin). Οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης έδειξαν άριστη έως πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και στα τρία μοντέλα με την κάτωθι σειρά Freundlich>Langmuir>Temkin για τους 20 $^{\circ}\text{C}$ και Langmuir>Freundlich>Temkin για τους 40 και 60 $^{\circ}\text{C}$. Η μέγιστη προσρόφηση μαγγανίου που υπολογίσθηκε από την ισόθερμη Langmuir ήταν 14285,7mg /Kg αγριαγκινάρας στους 20 $^{\circ}\text{C}$ και 5000 mg /Kg στους 40 και 60 $^{\circ}\text{C}$. Από τα θερμοδυναμικά δεδομένα (ΔG αρνητικό, ΔS και ΔH θετικά) προέκυψε ότι η προσρόφηση μαγγανίου από την αγριαγκινάρα είναι αυθόρμητη και θερμοδυναμικά πραγματοποιήσιμη, η ικανότητα προσρόφησης του Mn μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η διαδικασία προσρόφησης είναι ενδόθερμη στη φύση. ενώ τα μόρια του μαγγανίου βρίσκονται σε υψηλή αταξία.

1.ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

1.1 Προσρόφηση

1.1.1 Βασικές αρχές προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία κατά την οποία μία ουσία αυξάνει τη συγκέντρωσή της σε μία διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι συνδυασμοί αυτών των φάσεων μπορεί να είναι: υγρού – υγρού, υγρού – στερεού, αερίου – υγρού ή αερίου – στερεού. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφημένη ουσία (adsorbate) και η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό υλικό ή προσροφητής (adsorbent) . (Noll *et al*, 1992)



Εικόνα 1. Μηχανισμός της προσρόφησης

Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής:

- **Φυσική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις VanderWaals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. (Λέκκας,1996)

- **Χημική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας. (Λέκκας, 1996). Η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα χημικών ομοιοπολικών δεσμών και διακρίνεται σε 4 μορφές:
 1. **Ανταλλαγή ιόντων:** Το προσροφούμενο μόριο δεσμεύεται σαν κατιόν στην επιφάνεια, πράγμα που οφείλεται στην πρωτονίωση του μορίου από τα υδρογονοκατιόντα στη θέση ανταλλαγής, πάνω στην επιφάνεια ή στην πρωτονίωση μέσα στο υδατικό διάλυμα. Η φύση των ανόργανων ιόντων επηρεάζει την ευκολία των αντιδράσεων ανταλλαγής. Φυσικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι τόσο ο αριθμός των σημείων προσέγγισης όσο και τα χημικά χαρακτηριστικά των μορίων.
 2. **Πρωτονίωση** (ως υποπερίπτωση της ιονοεναλλαγής): Παρατηρείται στην προσρόφηση βασικών ενώσεων, οι οποίες αποκτούν θετικό φορτίο και προσροφούνται ισχυρά με ιοντοανταλλαγή.
 3. **Δεσμοί Υδρογόνου:** Οι δεσμοί υδρογόνου λαμβάνουν χώρα με σχηματισμό γέφυρας υδρογόνου μεταξύ δυο ηλεκτροαρνητικών ατόμων. Αυτό το είδος της προσρόφησης είναι δύσκολο να καταταχθεί σε φυσική ή χημική, θεωρείται όμως ότι συνυπάρχει με τη διεργασία της πρωτονίωσης. Η μικρή ισχύς οφείλεται στη μερική μεταφορά φορτίου σε αντίθεση με την πρωτονίωση, όπου η μεταφορά φορτίου είναι πλήρης.
 4. **Σχηματισμός Σύμπλοκων ενώσεων:** Η προσρόφηση μπορεί να περιλαμβάνει και το σχηματισμό σύμπλοκων ενώσεων. Τα σύμπλοκα είναι σχηματισμοί που προέρχονται από υποκαταστάτες δότες μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίου, και κατιόντα μεταβατικών μετάλλων (δέκτες ηλεκτρονίων). Ο αριθμός των υποκαταστατών, γύρω από ένα ιόν, εξαρτάται από το μέταλλο και το σχήμα των υποκαταστατών. Υπάρχουν δυο είδη σύμπλοκων ενώσεων, οι ενώσεις σχήματος εσωτερικής σφαίρας με τους υποκαταστάτες απευθείας ενωμένους με το μεταλλικό ιόν και οι ενώσεις σχήματος εξωτερικής σφαίρας, όπου οι υποκαταστάτες δεν είναι απευθείας ενωμένοι. (Alvetly, 2005)
- **Ηλεκτροστατική προσρόφηση:** Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των

ιονοεναλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία

Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρυπαντές που βρίσκονται τόσο στην αέρια, όσο και στην υγρή φάση. Λόγω της υψηλής απομάκρυνσης των ρυπαντών που επιτυγχάνεται, η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται συχνά στο τέλος της επεξεργασίας νερού ή αποβλήτων (Noll K.E. *et al*, 1992). Η σημαντικότερη παράμετρος για μεγάλη προσροφητική ικανότητα είναι η εσωτερική επιφάνεια στα πορώδη υλικά. Αύξηση συσσώρευσης διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού συνεπάγεται μεγάλη εσωτερική επιφάνεια.

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται για την αφύγρανση ενός αέριου ρεύματος μαζί με τον έλεγχο σειράς περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως:

- Απομάκρυνση ιχνών (<100 ppm) αερίων με ιδιαίτερη οσμή
- Συγκέντρωση και ανάκτηση διαλυτών: βιομηχανία ημιαγωγών, χημική βιομηχανία κτλ. (βενζόλιο, αιθανόλη, φρεον, κτλ)
- Εκπλήρωση των απαιτήσεων σε εκπομπές VOC (τυπικά, η προσρόφηση είναι αποτελεσματική για κάθε οργανική ουσία με MB μεγαλύτερο από ~45 για συγκεντρώσεις από 10 μέχρι 10000 ppm).
- Απομάκρυνση ιχνών από επικίνδυνους αέριους ρύπους (HAPs), όπως: πολυκυκλικές οργανικές ενώσεις, διοξίνες, φουράνια, εντομοκτόνα, φαινολικές ενώσεις κτλ.
- Απομάκρυνση ατμών υδραργύρου (C. David Cooper, .2009)

1.2Αγριαγκινάρα (*CynaraCardunculus*)



Εικόνα 2. Άνθος αγριαγκινάρας

Ανήκει στην οικογένεια Asteraceae. Άλλες ονομασίες της αγριαγκινάρας είναι αγριαντζινάρα ή τρουμπελίνα. Η αγκινάρα αποτελεί ένα είδος που προέρχεται από τις περιοχές της Μεσογείου και περιλαμβάνει διάφορα είδη, ανάμεσα στα οποία συγκαταλέγονται τα εξής: *Cynara cardunculus* L. Var *Scolymus* L., *Cynara cardunculus* var. *Altilis* DC, *Cynara cardunculus* L var. *sylvestris* (Lamk) Fiori. Η αγριαγκινάρα αποτελεί ένα μη εξημερωμένο, πολυετές φυτό. Η εκτεταμένη χρήση της για την παραγωγή βιομάζας, συνεπώς η μετατροπή της σε ενεργειακή καλλιέργεια, ξεκίνησε στη δεκαετία του 1980, είτε ως στερεό βιοκαύσιμο είτε ως υγρό βιοκαύσιμο, δηλαδή σπορέλαιο και το βιοντίζελ. Επιπροσθέτως, περιέχει δραστικές ενώσεις όπως cynarin και silymarin, που είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για φαρμακευτικούς σκοπούς.

Σήμερα, μελετάται ιδιαίτερα η πιθανότητα εκμετάλλευσης του πολτού που προέρχεται από την αγκινάρα, για την παρασκευή χάρτου και ζωοτροφών, φιλικά προς το περιβάλλον. Η αγριαγκινάρα ήταν από τα αγαπημένα εδέσματα των Αρχαίων Ελλήνων και των Ρωμαίων, ενώ ο Θεόφραστος αναφέρει ότι την έφεραν οι Έλληνες από τη Σικελία. Είναι πολυετής θάμνος, που μπορεί να φτάσει τα 2 μέτρα ύψος. Η ρίζα της είναι εύρωστη και βαθιά, τα στελέχη όρθια, χοντρά με αυλακώσεις. Τα φύλλα έχουν λευκο-πράσινο χρώμα, είναι αντίθετα, λογχοειδή, σύνθετα, με ισχυρό κεντρικό νεύρο, βαθιά διαιρεμένα, με αγκάθια. Οι ανθοφόροι βλαστοί βγαίνουν από τις μασχάλες των φύλλων και καταλήγουν σε ωοειδείς ταξιανθίες, που η βάση τους καλύπτεται από λεία, βράκτια φύλλα, που επικαλύπτονται, σχηματίζοντας μια σαρκώδη ανθοδόχη τα εξωτερικά και τα μεσαία καταλήγουν σε αγκάθι. Τα βράκτια

φύλλα της είναι μικρά, σε αντίθεση με τα βράκτια της καλλιεργούμενης αγκινάρας, που είναι μεγαλύτερα και χωρίς αγκάθια. Τα ανθίδια είναι πολλά (300-400), σωληνοειδή, ερμαφρόδιτα, με πέταλα πορφυρά ή μοβ. Τα άνθη της αγκινάρας είναι από τα αγαπημένα των μελισσών. Η γονιμοποίηση γίνεται μόνον από τα έντομα. Οι καρποί περιέχουν πολλούς σπόρους, που έχουν στην κορυφή τους αρκετά μακριά τριχίδια, που διευκολύνουν τη διασπορά τους με τον αέρα και τη διάδοση έτσι του φυτού. Οι ανθοκεφαλές εμφανίζονται νωρίς την άνοιξη, αλλά το φυτό ανθίζει όψιμα, από το Μάιο.(http-1)

Συναντάται κυρίως στην Πελοπόννησο και στα νησιά του Νότιου Αιγαίου, σε ακαλλιέργητα και πετρώδη εδάφη και στη Μάνη φυτρώνει σε μέρη άγρια και ορεινά. Το στέλεχος από τις τρουμπελίνες, όπως αποκαλούνται οι αγριαγκινάρες στην Έξω Μάνη, τρώγεται ωμό κι έχει γλυκιά γεύση. Οι τρυφεροί βλαστοί, τα κοτσάνια των φύλλων και τα φύλλα της τρώγονται, αφού καθαριστούν από τ' αγκάθια και βραστούν. Τα φύλλα της μαγειρεύονται με κατσικίσιο κρέας ή μόνα τους, «αλά πολίτα», όπως ακριβώς και οι ανθοκεφαλές της, πριν όμως ανθίσουν. Οι ανθοκεφαλές της ψήνονται ακόμα και στα κάρβουνα, με χοντροκομμένο αλάτι και λάδι.

Η στυφή τους γεύση ταιριάζει με κόκκινο κρασί. Μπορούν επίσης να προστεθούν σε ομελέτα, ενώ οι μικρές ανθοκεφαλές γίνονται τουρσί. Σε μερικές χώρες της Ευρώπης καλλιεργούνται πολυάριθμες ποικιλίες αγριαγκινάρας, την οποία θεωρούν άριστο χειμωνιάτικο λαχανικό. Περιέχει βιταμίνες Α, Β, Ο, ασβέστιο και φώσφορο. Τα συστατικά της είναι χολαγωγά και διουρητικά. Έχουν ακόμα την εξαιρετική ιδιότητα να απομακρύνουν τη χοληστερίνη από το αίμα. Ειδικότερα θεωρείται φάρμακο του συκωτιού. Ενεργεί ακόμα κατά των κνησμών του δέρματος, των ρευματισμών και κατά του τεταρταίου πυρετού. Η αγριαγκινάρα αποτελεί ένα υλικό το οποίο πέραν από τη διατροφική του αξία, φημίζεται και για την ικανότητα χρήσης της ως καύσιμο βιομάζας. Η ικανότητα της αυτή αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας και μελέτης για πολλούς επιστήμονες και ερευνητές, οι οποίοι ασχολούνται με την αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Μια από τις έρευνες που διεξήχθησαν υποστηρίζει ότι η χρήση της αγριαγκινάρας με τη μορφή pellet, μπορεί να έχει εφαρμογή στην παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανικό επίπεδο, λόγω της υψηλής της τάσης για επικαθίσεις και της υψηλής της συγκέντρωσης σε αιωρούμενα, στερεά σωματίδια. Η αγριαγκινάρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη παραγωγής pellets. Τα pellets ή πελέτες είναι μικρά

κυλινδρικά τεμάχια από συμπιεσμένο ξύλο ή άλλες μορφές βιομάζας καλλιεργούμενων φυτών, όπως η αγριαγκινάρα, ή υπολειμμάτων γεωργικών ή δασικών, διαφόρων μεγεθών, που μπορούν εύκολα να συσκευαστούν, να μεταφερθούν με βυτιοφόρα και να τοποθετηθούν στους αποθηκευτικούς χώρους, από όπου μεταφέρονται αυτόματα για την καύση τους σε σύγχρονους καυστήρες (π.χ. ενεργοποίηση με χρήση κινητού τηλεφώνου) με την επιθυμητή ροή. Οι πελέτες έχουν υγρασία περί το 8% (ειδικό βάρος περί τα 650 κιλά ανά κυβικό μέτρο) και θερμική αξία περί τα 19-21 MJ/κιλό, δηλαδή 2 κιλά ισοδυναμούν με περίπου 1 λίτρο πετρελαίου. Η αντικατάσταση 2 εκατομμυρίων στρεμμάτων σιταριού (από τα περίπου 10.000.000 στρέμματα σιτηρών ή το 5% της ελληνικής γεωργικής γης) με αγριαγκινάρα, πράγμα που θεωρείται εφικτό, θα απέδιδε παραγωγή περί τους 1.000.000 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου θέρμανσης. Η παραγωγή αυτή είναι τουλάχιστον δπλάσια της σημερινής υποχρέωσης της Ελλάδας σε βιοκαύσιμο (το οποίο εισάγεται σχεδόν εξ ολοκλήρου), με τεράστιο οικονομικό όφελος για τον Έλληνα καταναλωτή, που σύμφωνα με τις πρώτες εκτιμήσεις μπορεί να ξεπεράσει το ένα τρίτο της αξίας του πετρελαίου.

Πίνακα Ι. Χημική ανάλυση στερεού καυσίμου βιομάζας

ΜΕΓΕΘΟΣ	PELLET ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑΣ
ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	
Άνθρακας C(% κ.μ.)	39.82
Υδρογόνο H (% κ.μ.)	5.09
Θείο S(% κ.μ.)	0.24
Αζωτο N (% κ.μ.)	1.66
Οξυγόνο O (% κ.μ.)	36.50
ΤΕΦΡΑ (% κ.μ.)	8.34
ΥΓΡΑΣΙΑ (% κ.μ.)	8.36
ΑΝΩΤΕΡΑ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ(kcal/kg)	3814.69
ΚΑΤΩΤΕΡΑ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (kcal/kg)	3499.10

1.3 Μαγγάνιο

1.3.1. Εισαγωγή

Το μαγγάνιο είναι πολύ βασικό στοιχείο για τη ζωή τόσο των μικροοργανισμών όσο και των ανώτερων φυτών και των ζώων.

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούνται από το Mn είναι ασήμαντα σε σχέση με τα προβλήματα που δημιουργούνται από τα άλλα βαρέα μέταλλα.

Το ενδιαφέρον για το Mn άρχισε να αυξάνεται όταν έγινε γνωστός ο ρόλος του στην ανάπτυξη των φυτών και των ζώων. Ο ερευνητής Raulin (1863), διαπίστωσε ότι το Mn είναι ένα βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη του *fungus Rhizopus (Ascophora) nigricans*. Ο ρόλος του Mn ως ιχνοστοιχείο στα ανώτερα φυτά εντοπίστηκε από τον ερευνητή McHargue (1923) και τους ερευνητές Samuel και Piper (1928) σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε σόγια και τομάτα.

1.3.2 Προέλευση του μαγγανίου

1.3.2α Γεωχημική προέλευση του μαγγανίου

Όλα τα πετρώματα του φλοιού της γης περιέχουν Mn σε συγκεντρώσεις οι οποίες είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες από τα άλλα ιχνοστοιχεία, εκτός από το σίδηρο. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Mn ($>1000 \text{ mgMnkg}^{-1}$ πετρώματος) παρουσιάζονται στα βασικά πυριγενή πετρώματα, όπως στο βασάλτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μαγγάνιο αντικαθιστά τα ιόντα του Fe^{2+} στις οκταεδρικές δομές των σιδηρομαγνησιούχων πυριτικών ορυκτών (Gilkes και McKenzie, 1988). Τα όξινα πυριγενή πετρώματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες Mn, ενώ στα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως στους σχιστόλιθους το Mn κυμαίνεται από $200\text{-}1000 \text{ mgMnkg}^{-1}$ πετρώματος. Στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Mn κυμαίνεται από $20\text{-}600 \text{ mgMnkg}^{-1}$ πετρώματος. Συγκεκριμένα στους ασβεστόλιθους η συγκέντρωση του μαγγανίου κυμαίνεται από 400 μέχρι 600 mgMnkg^{-1} πετρώματος, ενώ στους sandstones από 20 μέχρι 500 mgMnkg^{-1} πετρώματος (Gilkes and McKenzie, 1988; Mitchell, 1964; Aubert and Pinta, 1977).

Το μαγγάνιο στα ορυκτά μπορεί να βρίσκεται σε όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις. Οι αριθμοί οξείδωσης του μαγγανίου κυμαίνονται από **+2 μέχρι +7**. Τα ιόντα Mn^{2+} , Mn^{3+}

και Mn^{4+} βρίσκονται στα ορυκτά σε ενώσεις με οξυγόνο, πυρίτιο και ανθρακικά άλατα όπως τα ορυκτά : **πυρολουσίτης MnO_2 , ροδοχρωσίτης $MnCO_3$ και ροδονίτης $MnSiO_3$** (Krouskopf, 1972). Τα ιόντα του μαγγανίου στα οξείδια μπορεί να υποστούν οξειδωση ή αναγωγή χωρίς να αλλάξουν θέση.

Όταν όμως μεταβληθεί ο αριθμός οξειδωσης ενός κριτικού αριθμού ιόντων, τότε η δομή του οξειδίου γίνεται ασταθής, οπότε το οξείδιο είναι δυνατό να μετασχηματιστεί σε μια μορφή περισσότερο σταθερή (Wadsley και Walkley, 1951; Feitnechtetal., 1974; Kleberbetal., 1998).

1.3.2β Προσθήκη μαγγανίου στο έδαφος με λιπάσματα

Εκτός από την προσθήκη Mn στα εδάφη εξαιτίας της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων, μεγάλες είναι και οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος από τη χρήση λιπασμάτων.

Η προσθήκη Mn στο έδαφος γίνεται συνήθως με τη μορφή του $MnSO_4$ ή του MnO ή με λιπάσματα τα οποία περιέχουν ιχνοστοιχεία. Οι ποσότητες του Mn που προστίθενται στο έδαφος είναι <10 μέχρι και >100kgMnha⁻¹. Στις περιπτώσεις εκείνες που προστίθεται μαγγάνιο στα φύλλα των φυτών που παρουσιάζουν τροφопενίεςMn, οι ποσότητες του Mn που τελικά προστίθενται στο έδαφος, βρίσκονται σε ακόμη χαμηλότερα επίπεδα.

Πίνακας II. Περιεκτικότητα των διαφόρων λιπασμάτων σε Mn (Swaine, 1962).

Λίπασμα	Περιεκτικότητα σε Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$ λιπάσματος)
Nitrochalk	24
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0 – 5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0 – 80
Υπερφωσφορικό	0 – 2842
KCl	0 – 8
K_2SO_4	0 – 80
Κοπριά	11 – 650

1.2.3. Χρήση φυτοφαρμάκων.

Περίπου το 10 % των σκευασμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα και ως μυκητοκτόνα βασίζονται σε ενώσεις οι οποίες περιέχουν Cu, Hg, Mn, Pb ή Zn (Μήτσιος, 2004).

1.2.4. Χρήση λάσπης από βιολογικό καθαρισμό και οικιακή χρήση.

Οι DeFrajaFrangipane, Vismara και Hessianotte το 1985 ανέφεραν ύπαρξη μαγγανίου σε λάσπη βιολογικού καθαρισμού οικιακής χρήσης με τιμές από: 20 –4.021 ppm.

Έπειτα από ανάλυση της ιλύος του βιολογικού καθαρισμού της Άρτας στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας βρέθηκε συγκέντρωση μαγγανίου ίση με 156,3 mg.Kg⁻¹ ξηρής ιλύος (Μήτσιος, 2004).

1.2.5. Το μαγγάνιο στο εδαφικό διάλυμα.

Το μαγγάνιο είναι δυνατό να σχηματίσει ένα μεγάλο αριθμό από απλά αλλά και σύμπλοκα ιόντα τα οποία βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα .

Το μαγγάνιο βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα κυρίως με τη δισθενή μορφή του Mn²⁺. Η συγκέντρωση του διαλυτού Mn²⁺ μειώνεται κατά 100 φορές περίπου για κάθε αύξηση του pH κατά μία μονάδα(Tisdaleetal., 1993)

-Η συγκέντρωση του Mn²⁺ στο εδαφικό διάλυμα σε όξινα και ουδέτερα εδάφη κυμαίνεται συνήθως από 0,01 έως 1 ppm.

-Το οργανικά συμπλοκοποιημένοMn²⁺ αποτελεί το 90 % του Mn²⁺ που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα.

-Η συγκέντρωση του μαγγανίου αυξάνεται σε όξινες και χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής συνθήκες.

-Σε ισχυρά όξινα εδάφη η διαλυτότητα του Mn²⁺ μπορεί να δημιουργήσει τοξικά συμπτώματα σε ευαίσθητες καλλιέργειες.(Tisdaleetal., 1993)

1.2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του μαγγανίου.

1.2.6α. Συνθήκες οξείδωσης και αναγωγής

Σε οξειδωτικές συνθήκες είναι δυνατό να ελαττωθεί η διαθεσιμότητα του μαγγανίου, ενώ σε αναγωγικές συνθήκες η συγκέντρωση του διαθέσιμου μαγγανίου μπορεί να αυξηθεί και να προκαλέσει τοξικά συμπτώματα στα φυτά.

Η αναγωγή των οξειδίων του μαγγανίου επιφέρει τα εξής αποτελέσματα στην ιοντοανταλλαγή των κατιόντων του εδάφους :

- Ελαττώνει δραστικά την επιφάνεια ιοντοανταλλαγής με αποτέλεσμα να περιορίζεται η συγκράτηση κατιόντων πάνω στην επιφάνεια του MnO_2
- Τα ιόντα Mn^{2+} που προκύπτουν από την αναγωγή των Mn^{4+} δρουν ανταγωνιστικά έναντι άλλων κατιόντων (Ca^{2+}, Mg^{2+}) (Μήτσιος, 2004)

1.2.6β. pH του εδάφους

- Σε εδάφη με χαμηλό pH παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις Mn^{2+} (τοξικά συμπτώματα στα φυτά)
- Σε εδάφη με υψηλό pH παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις Mn^{2+} (τροφοπενίες μαγγανίου)

Πίνακας III. Συγκεντρώσεις του Mn^{2+} σε εδαφικά διαλύματα σε διαφορετικές τιμές του pH (Μήτσιος, 2004).

pH	Συγκέντρωση Mn^{2+} (mol.L ⁻¹)
3	10^2
4	10^{-2}
5	10^{-6}
6	10^{-10}
7	10^{-14}

- Η ασβέστωση των ισχυρά όξινων εδαφών μειώνει το διαλυτό και ανταλλάξιμο Mn^{2+} αφού το Mn^{2+} καταβυθίζεται με τη μορφή MnO_2 .
- Η χαμηλή συγκέντρωση του μαγγανίου σε ασβεστούχα εδάφη μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση προϊόντων του N και του S που αυξάνουν την οξύτητα του εδάφους.
- Σε εδάφη με υψηλό pH ευνοείται ο σχηματισμός μη διαθέσιμων χηλικών ενώσεων του Mn. (Tisdale et al., 1993)
- Σε όξινα εδάφη με καλή στράγγιση το μαγγάνιο εκπλύνεται επειδή η οξύτητα και η οξείδωση αυξάνουν τη διαλυτότητά του.(Troeh και Thompson, 1993)
- Όταν η τιμή του pH είναι γύρω στο 7 σχεδόν όλη η ποσότητα του μαγγανίου που βρίσκεται στο έδαφος είναι με τη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων του Mn (Leeper, 1970).

1.2.7.Τροφοπενία Μαγγανίου στα φυτά

Τα φυτά χρειάζονται το σωστό συνδυασμό θρεπτικών στοιχείων για να επιβιώσουν, να μεγαλώσουν και να αναπαραχθούν. Όταν φυτά πάσχουν από κακή θρέψη εμφανίζουν συμπτώματα ασθενειών. Λίγο υψηλότερη ή λίγο χαμηλότερη συγκέντρωση κάποιου στοιχείου μπορεί προκαλέσει προβλήματα.

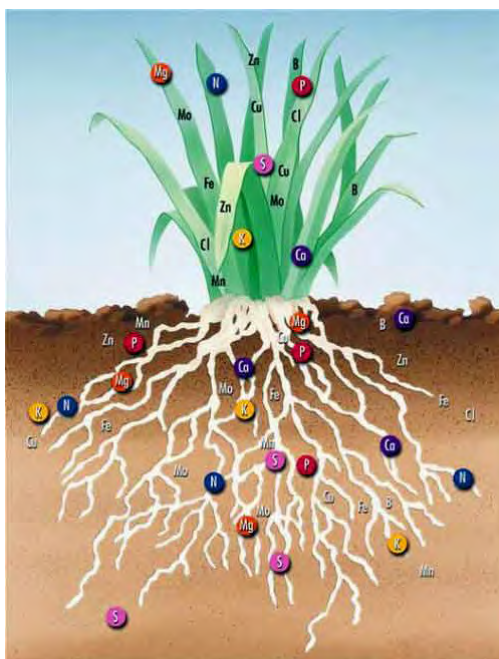
Τα θρεπτικά στοιχεία των φυτών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Τα μακροστοιχεία και
- Τα μικροστοιχεία

Τα μακροστοιχεία είναι τα στοιχεία εκείνα που απαιτούνται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Σε αυτά περιλαμβάνονται το άζωτο, το κάλιο, το θείο, το ασβέστιο, το Β μαγνήσιο και ο φώσφορος. Τα μικροστοιχεία είναι εκείνα τα στοιχεία που απαιτούνται σε σχετικά μικρότερες ποσότητες γι' αυτό αναφέρονται και ως ιχνοστοιχεία, όπως το σίδηρο, το βόριο, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, το χλώριο, το μολυβδαίνιο και ο χαλκός. Τόσο τα μακροστοιχεία όσο και τα μικροστοιχεία λαμβάνονται από το έδαφος μέσω του ριζικού συστήματος του φυτού.

Το ριζικό σύστημα των φυτών χρειάζονται ορισμένες προϋποθέσεις για να

λαμβάνουν στοιχεία από το έδαφος. Ένας παράγοντας που απαιτείται, είναι το έδαφος να έχει την ιδανική υγρασία για να επιτρέπει στις ρίζες να λαμβάνουν και να μεταφέρουν τα στοιχεία. Μερικές φορές η διόρθωση σε ένα λάθος αρδευτικό πρόγραμμα μπορεί να αποτρέψει συμπτώματα τροφопενίας ή τοξικότητας. Ένας άλλος παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο είναι το pH του εδάφους. Το pH πρέπει να κυμαίνεται σε ένα ορισμένο εύρος για να είναι δυνατή η απελευθέρωση τους από τα σωματίδια του εδάφους. Τρίτος σημαντικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία του εδάφους η οποία πρέπει να κυμαίνεται σε ένα εύρος ώστε να είναι δυνατή η πρόσληψη των στοιχείων. Οι ιδανικές τιμές του pH, της θερμοκρασίας και της υγρασίας δεν είναι κοινές για όλες τις καλλιέργειες αλλά διαφέρουν αν είδος φυτού και καλλιέργειας. Έτσι αν δεν τηρούνται τα παραπάνω μπορεί τα θρεπτικά στοιχεία να είναι διαθέσιμα στο έδαφος-υπόστρωμα αλλά να μην είναι δυνατή η πρόσληψη τους από τα φυτά. Η μέτρηση του pH, η υφή και το ιστορικό του εδάφους είναι χρήσιμες παράμετροι για να καταλάβουμε ποια στοιχεία μας λείπουν.



Εικόνα 4. Τα θρεπτικά στοιχεία των φυτών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα μακροστοιχεία και τα μικροστοιχεία.

Η έλλειψη μαγγανίου στα φυτά συνήθως εκδηλώνεται κυρίως στα νεαρά φύλλα και στους. Αίτια τροφοπενίας :

1. Υψηλό pH (>6,5).
2. Εδάφη με υψηλή συγκέντρωση σιδήρου (Fe).
3. Εδάφη με μειωμένη συγκέντρωση αζώτου (N).
4. Ξηρό περιβάλλον.
5. Εδάφη με κακό αερισμό (συμπιεσμένα εδάφη).
6. Αυξημένη υγρασία υποστρώματος.

Συμπτώματα :

- Μεσονεύριες χλωρώσεις στα νεαρά φύλλα.
- Νεκρωτικές κηλίδες στα φύλλα.
- Κακοσχηματισμός των φύλλων.
- Καχεξία φυτού.



Εικόνα 5. Τροφοπενία μαγγανίου

Αντιμετώπιση :

Για να αντιμετωπίσουμε την έλλειψη μαγγανίου μπορούμε να προσθέσουμε κάποιο σκεύασμα θειικού μαγγανίου και να εφαρμόσουμε διαφυλλικά.

Η τοξικότητα του μαγγανίου εμφανίζεται ως χλωρωτικές κηλίδες στα γηραιότερα φύλλα και παρατηρείται μειωμένη ανάπτυξη ριζών.



Εικόνα 6. Έλλειψη μαγγανίου



Εικόνα 7. Έλλειψη μαγγανίου

1.2.7β. Τοξικότητα Μαγγανίου στα φυτά

Η τοξικότητα του Mn απαντάται συνήθως: α) σε όξινα εδάφη $pH < 5,5$ με υψηλή περιεκτικότητα Mn, β) υπό έντονα αναγωγικές συνθήκες, λόγω κακού αερισμού, υπερβολικής συμπίεσης ή παρατεταμένης κατάκλισης, ακόμα και σε εδάφη με σχετικά

υψηλές θερμοκρασίες , δ) μετά από ασβέστωση όξινων εδαφών, λόγω κακού υπολογισμού της ποσότητας του CaCO_3 που απαιτείται για ανύψωση του pH πάνω από 5,5, ε) σε όξινα εδάφη εξαιτίας της υπερβολικής χρήσης λιπασμάτων που συμβάλλουν στην περαιτέρω μείωση του pH (θειική αμμωνία , νιτρική αμμωνία, υπερφωσφορικά, κ.α) , ιδιαίτερα όταν αυτά χορηγούνται χωρίς την ταυτόχρονη προσθήκη ικανής ποσότητας CaCO_3 στ) στα θερμοκήπια μετά της απολύμανσή τους με τη χρήση ατμού ή άλλων χημικών μέσων, ζ) λόγω κακής χρήσης των λιπασμάτων του Mn, ιδιαίτερα όταν αυτά χορηγούνται διαφυλλικά και η) σε ορισμένες και μόνο περιπτώσεις από την όξινη βροχή (Chesworth, 1991; Bergmann, 1992; El – Jaoual και Cox, 1998, Kabata-Pendias και Pendias, 2001)

Σε αντίθεση με ότι αναφέρθηκε ως προς τις κρίσιμες συγκεντρώσεις για την τροφοπενία του Mn, τα φυτικά είδη διαφέρουν πάρα πολύ μεταξύ τους σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις εκείνες του Mn πάνω από τις οποίες παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα επί των ιστών τους (Marschner, 1995). Πιο συγκεκριμένα, αν και στα περισσότερα φυτικά είδη οι κρίσιμες συγκεντρώσεις για την τοξικότητα του Mn κυμαίνονται μεταξύ 350 και 500 mgKg^{-1} , σε αρκετά άλλα παρουσιάζονται συμπτώματα, όταν αυτές υπερβαίνουν τα 1000 mgKg^{-1} (Bergmann, 1992). Αναφορικά με τα εσπεριδοειδή, τοξικά συμπτώματα παρατηρούνται στα φύλλα της πορτοκαλιάς, όταν η περιεκτικότητά τους σε Mn υπερβεί τα 1000 mgKg^{-1} (Θερίος, 1996). Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι τα προαναφερθέντα κριτικά επίπεδα του Mn επηρεάζονται έντονα και από τις συνθήκες του περιβάλλοντος, ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία και το φωτισμό. Ενώ, λοιπόν, οι υψηλές εντάσεις επιτείνουν τις ζημιές που προκαλούνται από τις αυξημένες συγκεντρώσεις του Mn στους φυτικούς ιστούς (Horiguchi, 1988), υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών η κρίσιμη συγκέντρωση για την εκδήλωση της τοξικότητας του Mn είναι μεγαλύτερη, συγκριτικά με όταν επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες (Heenan και Carter, 1977). Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι τόσο η παρουσία Si στο θρεπτικό μέσο ανάπτυξης των φυτών όσο η αυξημένη παρουσία του Si εντός των φυτικών ιστών, συμβάλλουν στην επαύξηση της αντοχής ορισμένων φυτικών ειδών και ιστών αντίστοιχα, στην τοξικότητα του Mn (Robson, 1988, El – Jaoual και Cox, 1988).

Ένα κοινό σύμπτωμα της τοξικότητας Mn είναι η εμφάνιση νεκρωτικών κηλίδων καφέ χρώματος στα φύλλα , στους μίσχους και στους βλαστούς (Horst και Marshner, 1978 Wu, 1994). Μάλιστα, αυτή η κηλίδωση ξεκινάει από τα παλαιότερα φύλλα των

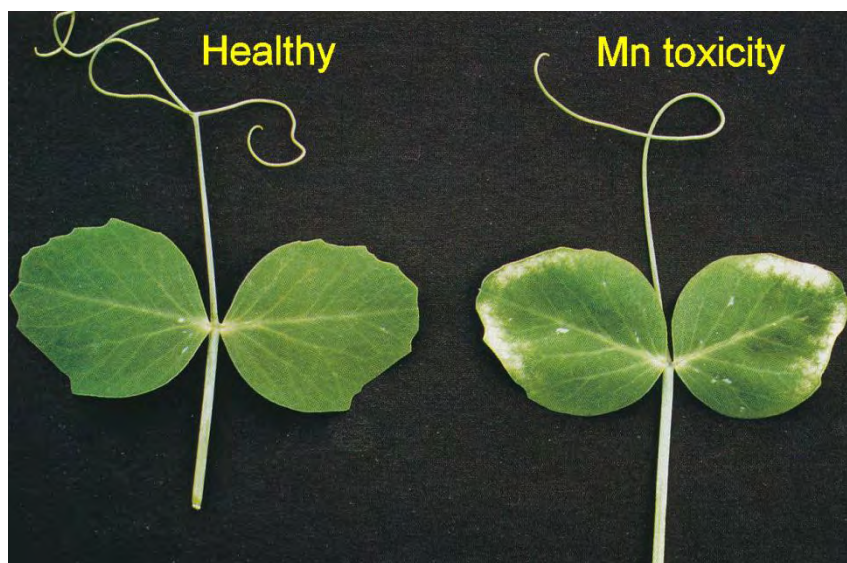
φυτών και επεκτείνεται με το χρόνο προς τα νεότερα φύλλα (Elamin και Wilcox, 1986α, Elamin και Wilcox, 1986β, Horiguchi, 1988). Επίσης, με το πέρασμα του χρόνου τα στίγματα μπορούν να αυξηθούν τόσο σε αριθμό όσο και σε μέγεθος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό εκτεταμένων νεκρωτικών περιοχών στα φύλλα, τα οποία καφετιάζουν και τελικά νεκρώνονται (Elamin και Wilcox, 1986α, Elamin και Wilcox, 1986β).

Στην αγγουριά έχει αναφερθεί ότι τα φύλλα αποκτούν ορειχάλκινη έως μαύρη απόχρωση, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται σημαντική μείωση του μήκους των μεγονάτιων διαστημάτων του βλαστού (Crawford *et al.*, 1989). Ένα άλλο κοινό σύμπτωμα είναι αυτό του ‘‘ζαρωμένου φύλλου’’ που σχετίζεται με την εμφάνιση χλώρωσης των παλαιότερων φύλλων που επεκτείνεται προοδευτικά προς τα νεότερα φύλλα (Gupta 1972, Elamin και Wilcox, 1986α, Bachman και Miller, 1995). Αυτή η χλώρωση ξεκινάει πρώτα από τα περιθώρια των φύλλων και προχωράει σταδιακά προς τις μεσονεύριες περιοχές του ελάσματος και εάν, η τοξικότητα είναι έντονη, παρατηρείται περιφερειακή και μεσονεύρια νέκρωση των φύλλων (Bachman και Miller, 1995). Κατά την επίδραση τοξικών συγκεντρώσεων Mn στον ευκάλυπτο, παρατηρήθηκε ότι τα φύλλα ήταν μικρά, χλωρωτικά και κακοσχηματισμένα και ότι οι κορυφαίοι οφθαλμοί των βλαστών νεκρώθηκαν (Winterhalder, 1963). Αναφορικά με την επίδραση της τοξικότητας του Mn στις ρίζες, αυτές συνήθως αποκτούν καφετιές αποχρώσεις (LeBot *et al.*, 1990; Foy *et al.* 1995), ενώ δεν αποκλείεται και το σχίσσιμο τους (Foy *et al.* 1995). Τέλος, κάποια άλλα εξειδικευμένα, για ορισμένα φυτικά είδη, συμπτώματα που οφείλονται στην τοξική επίδραση του Mn είναι η ραβδοειδής νέκρωση των βλαστών της πατάτας και η εσωτερική νέκρωση του φλοιού της μηλιάς (Foy *et al.* 1983).

Επισημαίνεται ότι τα συμπτώματα του ‘‘ζαρωμένου φύλλου’’ και της χλώρωσης των φύλλων οφείλονται πιθανότατα σε προκαλούμενες από την τοξικότητα του Mn, τροφοπενίες των στοιχείων Ca και Fe αντίστοιχα (Bergmann 1992, Marschner 1995, El – Jaoual και Cox, 1998, Kabata-Pendias και Pendias, 2001, Reichman, 2002). Επίσης αν και τα καφέ στίγματα που εμφανίζονται στα φύλλα περιέχουν οξειδωμένες μορφές Mn, όπως MnO_2 , $Mn(OH)_6^{-2}$ και διάφορες οργανικές ενώσεις του Mn με πορφυρίνες, το καφετί χρώμα των ριζών οφείλεται κυρίως σε οξειδωμένες πολυφαινόλες (Watanabe *et al.* 1990, Wissemeier και Horst, 1992).

Για την αντιμετώπιση της τοξικότητας του Mn απαιτούνται κυρίως προληπτικά μέτρα, μιας και οι δυνατότητες θεραπευτικής επέμβασης είναι περιορισμένες, οικονομικά πολυέξοδες και πρακτικά αναποτελεσματικές.

Τα κυριότερα προληπτικά μέτρα είναι τα εξής: α) αποφυγή καλλιέργειας ευαίσθητων φυτικών ειδών και γενοτύπων σε εδάφη με $\text{pH} < 5,5$ ή, με άλλα λόγια, επιλογή γενοτύπων που αντέχουν συγχρόνως σε υψηλές συγκεντρώσεις Mn και Al, β) προσθήκη CaCO_3 σε όξινα εδάφη με σκοπό την αύξηση του pH πάνω από το 5,5 (ελαφρά εδάφη) ή πάνω από το 6,2 με 6,5 για βαριά εδάφη, γ) προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων χούμου ή τύρφης, δ) εγκατάσταση δικτύου αποστράγγισης εδαφών που βρίσκονται σε περιοχές όπου η κατάκλισή τους είναι συχνό φαινόμενο και ε) σε εδάφη που έχουν ήδη χαμηλό pH, αποφυγή χρήσης λιπασμάτων που μπορούν να τα οξινίσουν ακόμα περισσότερο (Schlichting και Sparrow 1988, Foy *et al.* 1988, Bergmann 1992).



Εικόνα 8. Υγιές φυτό – Φυτό με τοξικότητα Mn



Εικόνα 9.Καφέ κηλίδες και κιτρίνισμα των φύλλων εξαιτίας της τοξικότητας Mn (J. O'Sullivan)

1.3 Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων η οποία βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται είτε με φλόγα (φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης) είτε με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (άφλογη φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης).

Η διέγερση των ατόμων γίνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας η οποία παράγεται από μία εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων. Η ενέργεια που παρέχεται αντιστοιχεί σε αυτή που απαιτείται για μία ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση. Η θερμοκρασία της φλόγας πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατό χαμηλή σε τέτοιο επίπεδο, ώστε η ενέργεια της φλόγας να επαρκεί για την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Στη ΦΑΑ ενδιαφέρει ο αριθμός των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των ατόμων μέσα στη φλόγα.

Υπάρχουν δύο τύποι φασματοφωτομέτρων ατομικής απορρόφησης και είναι οι απλής δέσμης και διπλής δέσμης. Η ακτινοβολία παράγεται από την πηγή (λυχνία κοίλης μεθόδου) και διέρχεται διαδοχικά μέσα από τη φλόγα και έξω από αυτή, μέσα από τον αέρα με τη βοήθεια τεμαχιστής δέσμης. Μετά τη φλόγα, οι δύο ακτινοβολίες ακολουθούν την ίδια οπτική διαδρομή μέχρι τον ανιχνευτή.

Αν οι ισχείς των δύο ακτινοβολιών είναι ίσες, τότε το σήμα στην έξοδο του ενισχυτή εναλλασσόμενου ρεύματος είναι μηδέν. Αν υπάρχει διαφορά στις δύο ισχύς, τότε παράγεται εναλλασσόμενο σήμα, το οποίο στη συνέχεια ενισχύεται. Ο καταμερισμός της ακτινοβολίας σε σειρά διαδοχικών σημάτων διευκολύνει την ηλεκτρονική διάκριση των σημάτων που προέρχονται από τις δύο δέσμες. Ακόμα, είναι δυνατή η διάκριση του εναλλασσόμενου σήματος από το συνεχές σήμα που οφείλεται στην ακτινοβολία της φλόγας, με τη χρήση ενισχυτή εναλλασσόμενου ρεύματος. Ο ενισχυτής απομακρύνεται μόνο σε σήματα διαμορφωμένα στη συχνότητα του τεμαχιστή. Το ενισχυμένο σήμα οδηγείται στο όργανο μέτρησης.

Οι βασικές μονάδες των φασματοφωτόμετρων ατομικής απορρόφησης είναι:

- Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες)
- Εκνεφωτής και καυστήρας
- Καύσιμο και οξειδωτικό
- Φλόγα
- Μονοχρωμάτορας
- Ανιχνευτής
- Ενισχυτής
- Όργανο μέτρησης

1.3.1 Κινητικές Προσρόφησης

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λπ. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξισώσεως και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή. Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης. (Δ. Ιωάννης – Χανδρινός. Αθήνα 1997)

1.3.2 Μοντέλα Κινητικής

Η κινητική ανάλυση δεν επιτρέπει μόνο τον προσδιορισμό του ρυθμού της ρόφησης, αλλά από αυτήν είναι δυνατό να προκύψουν πληροφορίες, οι οποίες με την κατάλληλη ερμηνεία, επιτρέπουν τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα και τα στάδια μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα. Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό. Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος.

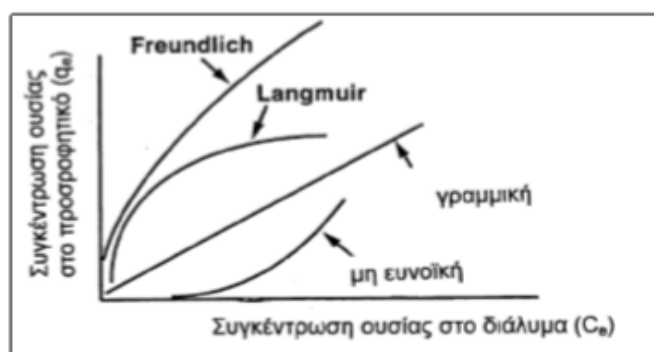
1.3.3 Ισόθερμες Προσρόφησης

Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Πάνω σ' αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες στηρίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και προσομοιάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης διαφορετικά. Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή είναι συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών της προσροφημένης ουσίας και της συγκέντρωσής της όσο και της θερμοκρασίας.

Δηλαδή:

Προσροφημένη ουσία K_d/K_a Μη προσροφημένη ουσία, όπου K_a και K_d οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα.

Ύστερα εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι τρεις συνήθεις ισόθερμες προσρόφησης είναι η γραμμική, η ισόθερμη Langmuir και η ισόθερμη Freundlich. Η απλή γραμμική ισόθερμη χρησιμοποιείται συχνά, αν και σπάνια ισχύει. Η ισόθερμη Langmuir είναι πιο συνηθισμένη από τη γραμμική και έχει καθαρά θεωρητική βάση. Βασίζεται στην υπόθεση ότι υπάρχει περιορισμένος αριθμός θέσεων προσρόφησης στο προσροφητικό μέσο. Η ισόθερμος Freundlich είναι μια εμπειρική εξίσωση πολύ χρήσιμη, διότι περιγράφει με ακρίβεια πολλά πειραματικά δεδομένα, στηριζόμενη στην πολυστρωματική ρόφηση.



Εικόνα 10. Τυπικές ισόθερμες (Cussler, 1999)

1.3.4 Εξίσωση Langmuir

Αν ένα αέριο Α προσροφάται πάνω σε μια επιφάνεια S σύμφωνα με τη σχέση:

$$A + S \xrightleftharpoons{K_d} A \cdots S$$

τότε ισχύει $R_a = k_a P(1 - \theta)$ και $R_d = k_d \theta$

όπου:

P = πίεση του αερίου

$1 - \theta$ = ακάλυπτο κλάσμα της επιφάνειας

θ = κλάσμα επιφάνειας που έχει καλυφθεί με το προσροφούμενο υλικό σε μονομοριακό στρώμα

R_a = ταχύτητα προσρόφησης του υλικού Α πάνω στην επιφάνεια S

R_d = ταχύτητα εκρόφησης

Από την εξίσωση Arrhenius έχουμε: $k_a = A_a e^{-E_a/RT}$

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων φαινομένων, της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ίσες ισχύει:

$$R_a = R_d \Rightarrow k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \Rightarrow A_a e^{-E_a/RT} (1 - \theta) = A_d e^{-E_d/RT} \theta \Rightarrow$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a e^{-E_a/RT}}{A_d e^{-E_d/RT}} \Leftrightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{(E_d - E_a)/RT} \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{-\Delta H_a / RT}$$

Όπου ΔH_a είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι ΔH_a = σταθερά καταλήγει στην σχέση με όπου K σταθερά.

Προκύπτει λοιπόν ότι $\frac{\theta}{1-\theta} = KP$

Έστω ότι V ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί σε πίεση P στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας στερεού και V_m ο όγκος του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού στην ίδια πίεση P , ώστε να καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα (η μέγιστη προσρόφηση), τότε:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{V/V_m}{1 - V/V_m} = KP \Rightarrow V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{KV_m}$$

Ο αριστερός όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ποσοστό επιφανείας που μπορεί να καλυφθεί από προσροφημένο υλικό. Η γραφική παράσταση του όρου P/V σε συνάρτηση με την P θα πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση $1/V_m$ και τομή με τον άξονα P/V ίση με $1/KV_m$.

Σε χαμηλές πιέσεις όπου το P τείνει στο μηδέν η Langmuir παίρνει τη μορφή $V = V_m KP$. Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ισόθερμος Henry.

Σε υψηλές πιέσεις, η επιφάνεια του στερεού τείνει να καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα και τότε $V = V_m$.

Η μορφή της ισόθερμης σε ενδιάμεσες από τις οριακές τιμές πίεσης, εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς K και συνεπώς από την θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε η θεωρία Langmuir προϋποθέτει σταθερή θερμότητα προσρόφησης. Η προϋπόθεση αυτή σήμερα θεωρείται λανθασμένη. Πάντως για αρκετά συστήματα αερίου- στερεού αλλά και υγρού- στερεού, η Langmuir δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.

Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η εξίσωση Langmuir (Metcalf και Ed-dy, 1991):

- Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.
- Επίσης, ισχύει αν η θερμότητα προσρόφησης ΔH_a διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.

- Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.
- Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση).

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα

Η εξίσωση Langmuir προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό παίρνει τη μορφή:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC}$$

όπου x/m η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος η οποία στη συνέχεια παριστάνεται ως X , C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (Sawyer, McCarty&Parkin, 1994). Η εξίσωση Langmuir με αυτή την μορφή έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Έχει επίσης γίνει αντικείμενο κριτικής για την ορθότητα χρησιμοποίησή της στα συστήματα υγρού- στερεού όσον αφορά τουλάχιστον την περίπτωση που το στερεό είναι εδαφικό δείγμα ή ένα ορυκτό. Κάνοντας μετατροπές στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει:

$$X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X + XKC = X_{\max} KC \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1 + KC}{X_{\max} K} \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1}{X_{\max} K} + \frac{C}{X_{\max}}$$

Η παραπάνω εξίσωση στις περισσότερες περιπτώσεις δεν δίνει ευθεία όπως αναμένεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η θεωρία αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων από στερεά. Στην προσρόφηση αερίου από στερεό, τα μόρια του αερίου προσροφούνται σε ενεργές θέσεις του στερεού(πόρους). Αντίθετα στην προσρόφηση υγρού από στερεό, η προσρόφηση σωματιδίων(μορίων ή ατόμων) συνεπάγεται την αντικατάσταση ενός άλλου σωματιδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού και το οποίο περνά στο διάλυμα. Πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της Langmuir παρατηρείται στον υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης C/X σε συνάρτηση με το C , δεν συμπίπτει (σε πολλές

περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η X_{\max} υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση $X = f(C)$ –ισόθερμη συστήματος (Metcalf&Eddy, 1991).

1.3.5 Εξίσωση Freundlich

Η εξίσωση Freundlich ορίσθηκε αρχικά ως εμπειρική σχέση, κατόπιν όμως ερμηνεύτηκε θεωρητικά, με τη χρήση ενός μοντέλου προσρόφησης στο οποίο η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας- υποστρώματος. Η εξίσωση Freundlich σε αντίθεση με την Langmuir, δεν θεωρεί ύπαρξη ανώτατου ορίου προσρόφησης (X_{\max}).

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

$\theta = AP^\beta$ ή $V = AP^\beta$ όπου A σταθερά και το β δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_a^0}$$

Η εξίσωση Freundlich δέχεται ότι η ΔH_a μεταβάλλεται και μάλιστα ελαττώνεται με την προσρόφηση, δηλαδή με την κάλυψη της επιφάνειας λόγω προσρόφησης, άρα εξαρτάται από το θ σύμφωνα με τη σχέση: $-\Delta H_a = \Delta H_a^0 \ln \theta$ όπου ΔH_a^0 η αρχική θερμότητα προσρόφησης όταν το θ τείνει στο μηδέν.

Έτσι: $\beta = \frac{RT}{\Delta H_a / \ln \theta}$ όπου $\ln \theta < 0$, διότι $\theta < 1$.

Η εξίσωση Freundlich προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό υπόστρωμα τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = AC^\beta \Leftrightarrow X = AC^\beta \Leftrightarrow \log X = \log A + \beta \log C \quad \text{με } 0 < \beta < 1.$$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην λογαριθμοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωσης δίνει ευθείες με κλίση β και τομή με τον άξονα $\log X$ ίση με $\log A$. Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων, με επιτυχία.

1.3.6 Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι $\Delta H_a = f(\theta)$, και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

$$X = \alpha + b \ln C$$

όπου $\alpha = RTX_{\max} \ln(A/B)$, $b = RTX_{\max} / B$, όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, $A = e^{a/b}$ και B σταθερές. Οι σταθερές A και B ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την ΔH_a καθώς και τις σταθερές Arrhenius A_d και A_a (Ιωάννου Α. 2001).

1.4 Θερμοδυναμική

Επίδραση της θερμοκρασίας

Η εξάρτηση της απορρόφησης από την θερμοκρασία σχετίζεται με ποικίλες θερμοδυναμικές παραμέτρους. Για την μελέτη της θερμοδυναμικής της απορρόφησης, διεξήχθησαν μελέτες απορρόφησης σε διάφορες θερμοκρασίες. Αν η ικανότητα απορρόφησης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε μια συγκεκριμένη αρχική συγκέντρωση σημαίνει ότι η απορρόφηση είναι μια εξώθερμη διαδικασία. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\Delta G^0 = -R * T * \ln K_C$$

Η σταθερά ισορροπίας K_c για κάθε θερμοκρασία δίδεται από τον τύπο :

$$K_C = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}$$

Τα ΔH^0 και ΔS^0 υπολογίζονται από την εξίσωση του Van'tHoff:

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Τα ΔH° και ΔS° υπολογίζονται από την κλίση της γραφικής παράστασης του $\ln K_c$ σε συνάρτηση με το $1/T$ όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:

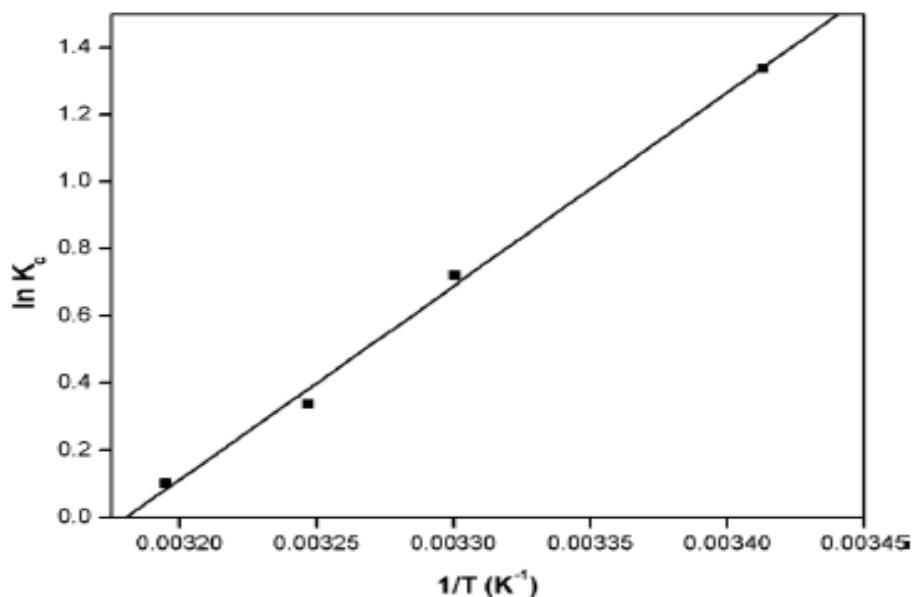


Fig. 3. Van't Hoff plot for the adsorption of Cu(II) removal. Conditions: adsorbent dosage 0.5 g/100 ml, pH 6.0, initial concentration 20 mg l⁻¹.

Όταν οι μεταβολές της ελεύθερης ενέργειας (ΔG°) είναι αρνητικές η απορρόφηση είναι αυθόρμητη και θερμοδυναμικά ευνοϊκή. Οι αρνητικές τιμές του ΔG° σημαίνουν μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη όσον αφορά την διαδικασία απορρόφησης. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται και η τιμή του ΔG° μειώνεται σημαίνει μικρότερη κινητήρια δύναμη και επομένως μικρότερη ικανότητα απορρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Όταν οι τιμές του ΔH° είναι αρνητικές σημαίνει ότι η διαδικασία απορρόφησης είναι εξώθερμη στην φύση. Οι αρνητικές τιμές του ΔS° σημαίνουν υψηλότερης τάξης αντίδραση κατά την διάρκεια της απορρόφησης ενός στοιχείου από την επιφάνεια προσρόφησης.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Διαδικασία Πειράματος

2.1.2 Ενεργοποίηση Αγριαγκινάρας

Η ενεργοποίηση της αγριαγκινάρας έγινε υπό τον εξής τρόπο:

Τοποθετήθηκαν 10 g αγριαγκινάρας υπό μορφή pellets σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Κατόπιν προστέθηκαν 20 ml HCl 4N και αφήθηκε σε ηρεμία για 24 ώρες. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση του διαλύματος και ξέπλυμα του ηθμού που περιείχε το στερεό έως ότου το pH του νερού ξεπλύματος να είναι το ίδιο με αυτό του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε για το ξέπλυμα. Κατόπιν, το φίλτρο που περιείχε το στερεό τοποθετήθηκε στο πυριατήριο στους 60°C για 24 ώρες και κατόπιν μεταφέρθηκε σε πλαστικό φιαλίδιο.

2.2 Υλικά και Αντιδραστήρια

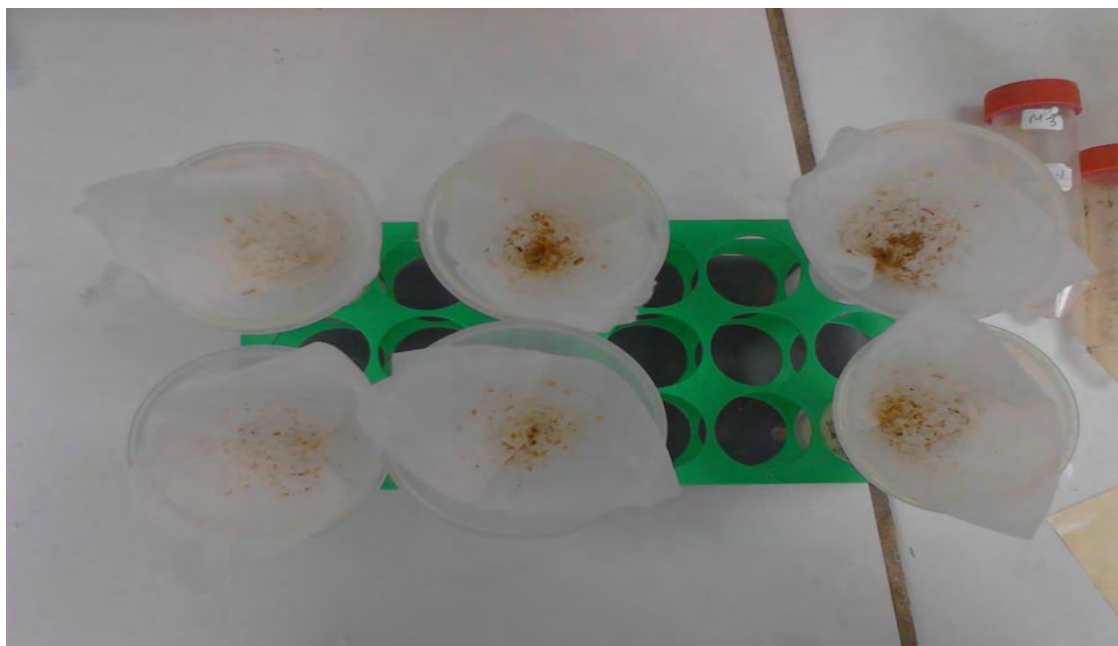
- Pellet αγριαγκινάρας (Εργαστήριο γεωργίας-Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας)
- Απιονισμένο νερό
- Γουδί και γουδοχέρι
- Falcon
- Ποτήρια ζέσεως “KIMBLE ValueWare®” των 1000 mL
- Κωνικές φιάλες “ISOLAB GERMANY” των 1000 mL
- Γυάλινα χωνιά “ISOLAB GERMANY”
- Φίλτρα διήθησης
- Αναλυτικός ζυγός “Kern&Sohn GmbH”, Type: ABJ 220-4M
- Οριζόντιος επιτραπέζιος ανακινητήρας “GFL 3017”

2.2.1 Πείραμα Προσρόφησης Μαγγανίου από Αγριαγκινάρα

Το πείραμα ξεκίνησε με τη ζύγιση από το πλαστικό φιαλίδιο, στο οποίο είχε μεταφερθεί το τελικό διήθημα της αγριαγκινάρας, περίπου 0,03 g αγριαγκινάρας τα οποία τοποθετήθηκαν σε κάθε ένα από τα 11 πλαστικά φιαλίδια τύπου falcon των 50 ml. Κατόπιν, προστέθηκαν ανά φιαλίδιο 15 ml 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 ppm Mn αντίστοιχα με τη χρήση σιφωνίου και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο στους 20°C για συνεχή ανακίνηση για 24 ώρες. Την επόμενη τα φιαλίδια διηθήθηκαν το καθένα σε άλλο φιαλίδιο με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Στο διήθημα που προέκυψε προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Mn με ατομική απορρόφηση. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 20, 40 και 60°C και σε τρεις επαναλήψεις για κάθε θερμοκρασία.



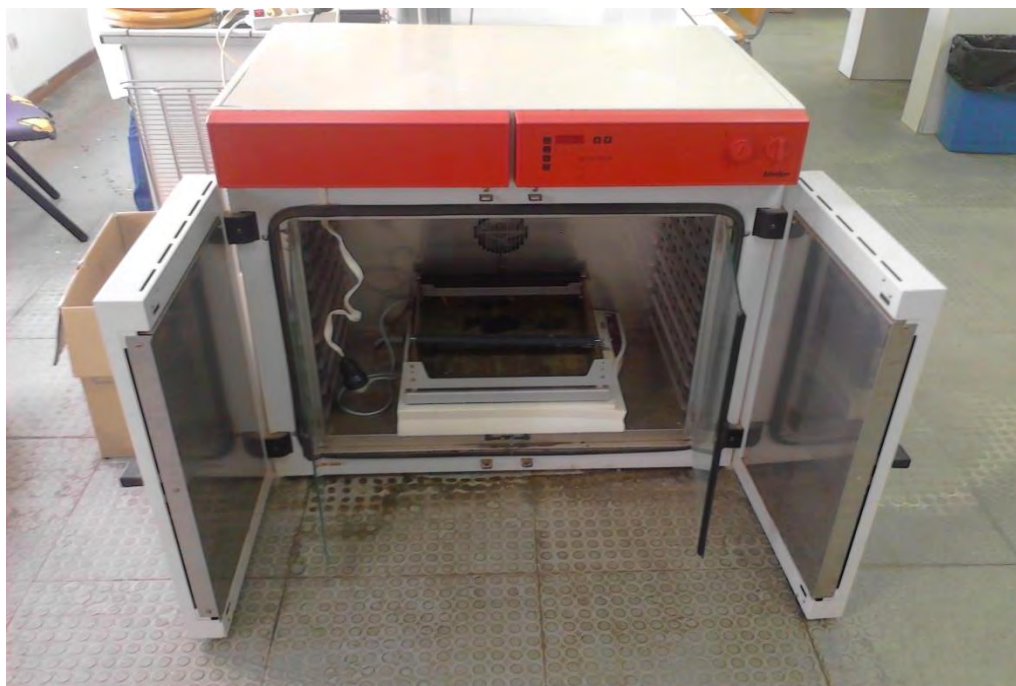
Εικόνα 11.Ενεργοποίηση αγριαγκινάρας μέχρι το pH να είναι ουδέτερο.



Εικόνα 12. Διαδικασία Διήθησης



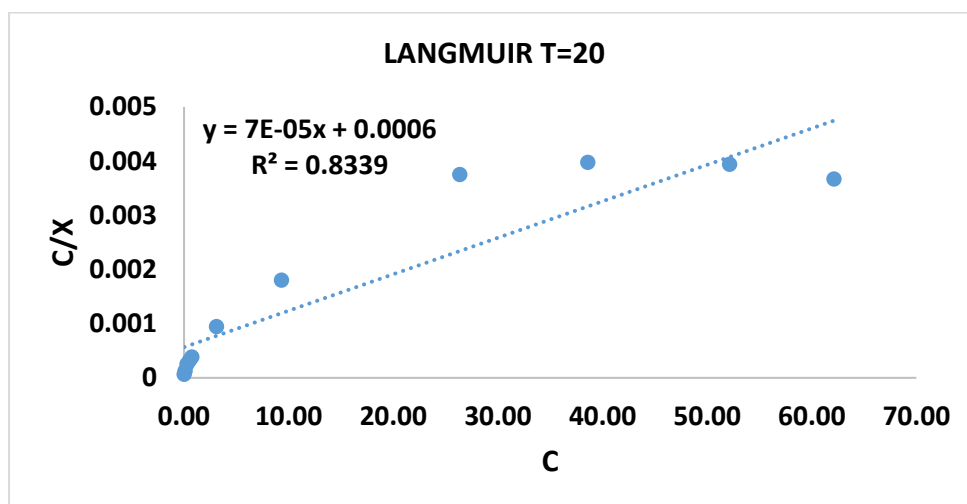
Εικόνα 13. Διήθηση αφού τα φιαλίδια βγήκαν από τον ανακινητήρα.



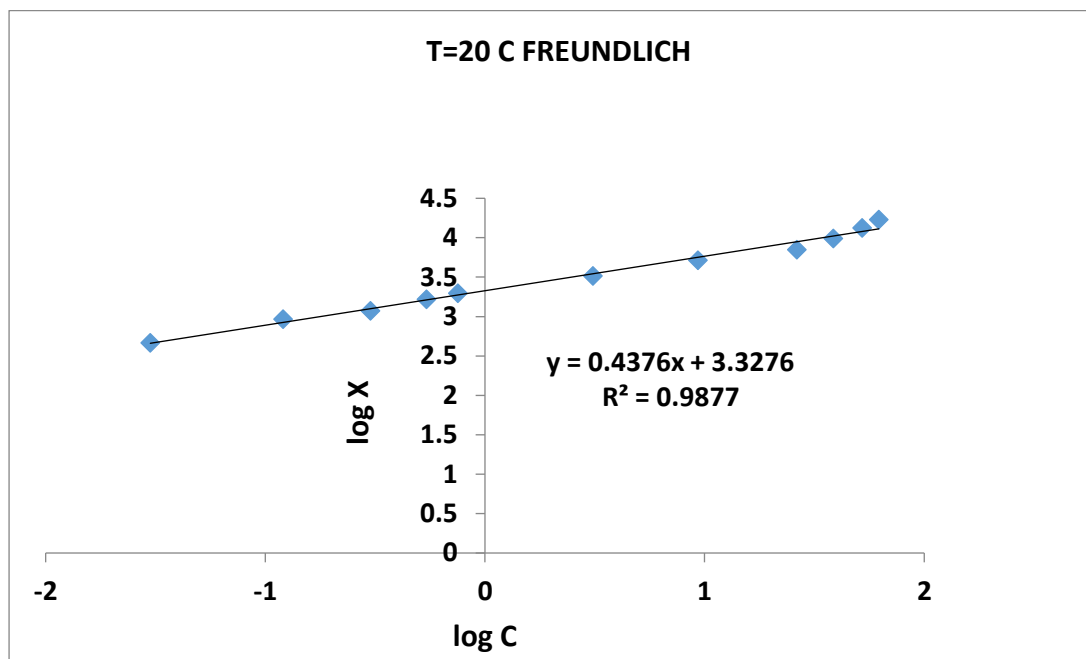
Εικόνα 14. Ανακινητήρας.

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

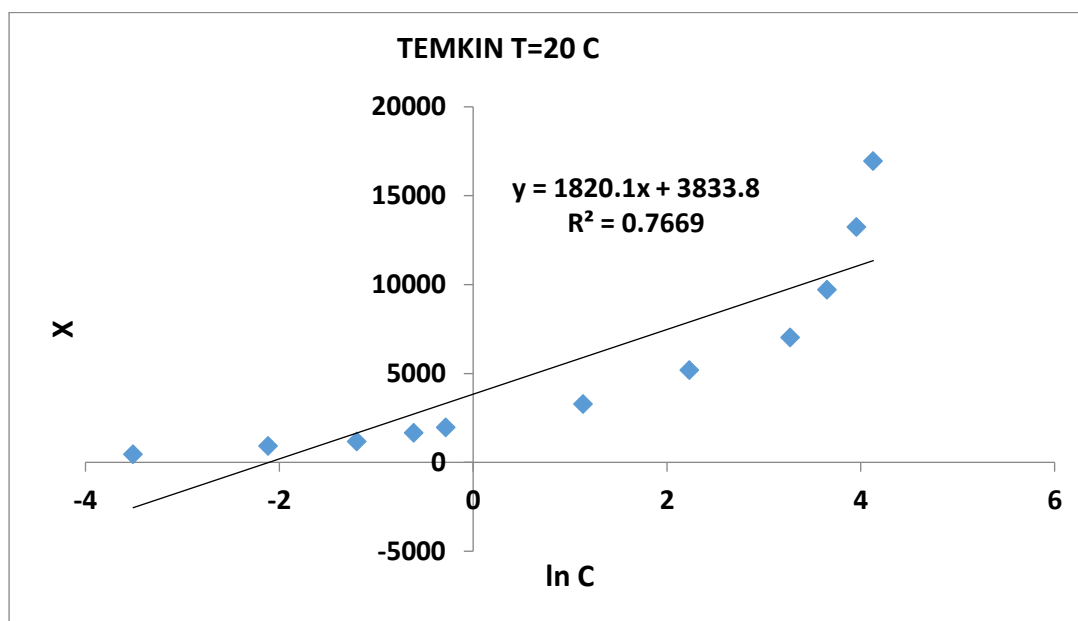
Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα προσρόφησης Langmuir, Freundlich και Temkin για τους 20°C προέκυψαν τα κάτωθι διαγράμματα:



Διάγραμμα 1. Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας και της προσροφημένης ποσότητας μαγγανίου (C/X) προς την συγκέντρωση ισορροπίας (C), (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C =mgMn/L) ισόθερμος Langmuir στους 20 °C.



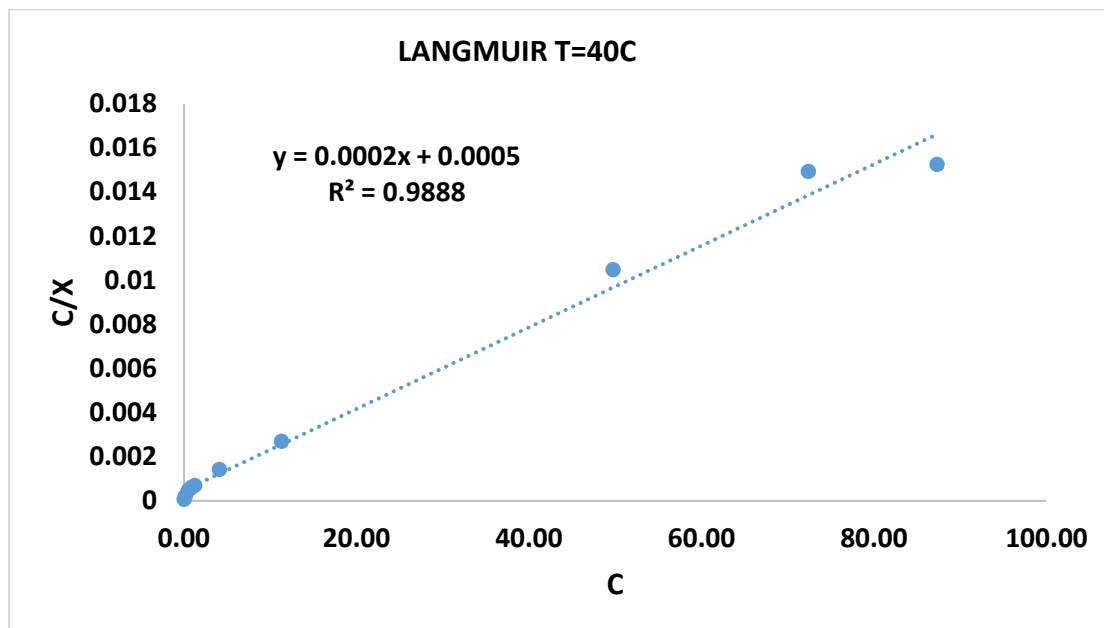
Διάγραμμα 2. Ο δεκαδικός λογάριθμος της προσροφημένης ποσότητας μαγγανίου (X) προς τον δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωση ισορροπίας (C), (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C=mgMn/L) ισόθερμος Freundlich στους 20 °C.



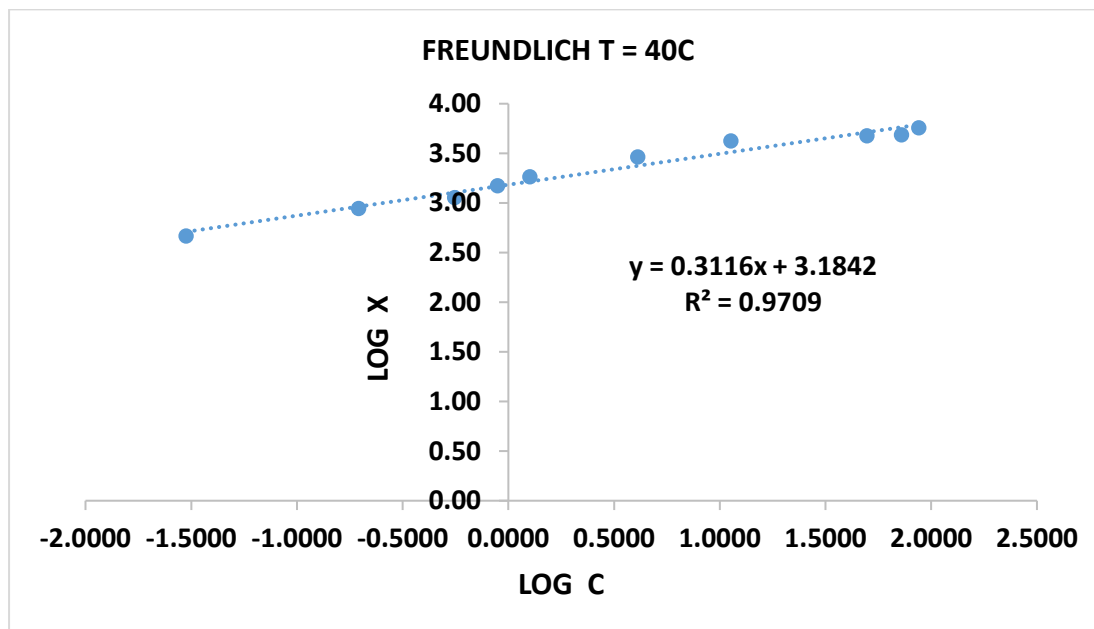
Διάγραμμα 3. Η προσροφημένη ποσότητα μαγγανίου (X) προς τον λογάριθμο της συγκέντρωση ισορροπίας(C) , (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C=mgMn/L) ισόθερμος Temkin στους 20 °C.

Η τιμή του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) έδειξε άριστη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και στα τρία μοντέλα και η σειρά προσαρμογής στους 20°C είναι Freundlich>Langmuir>Temkin

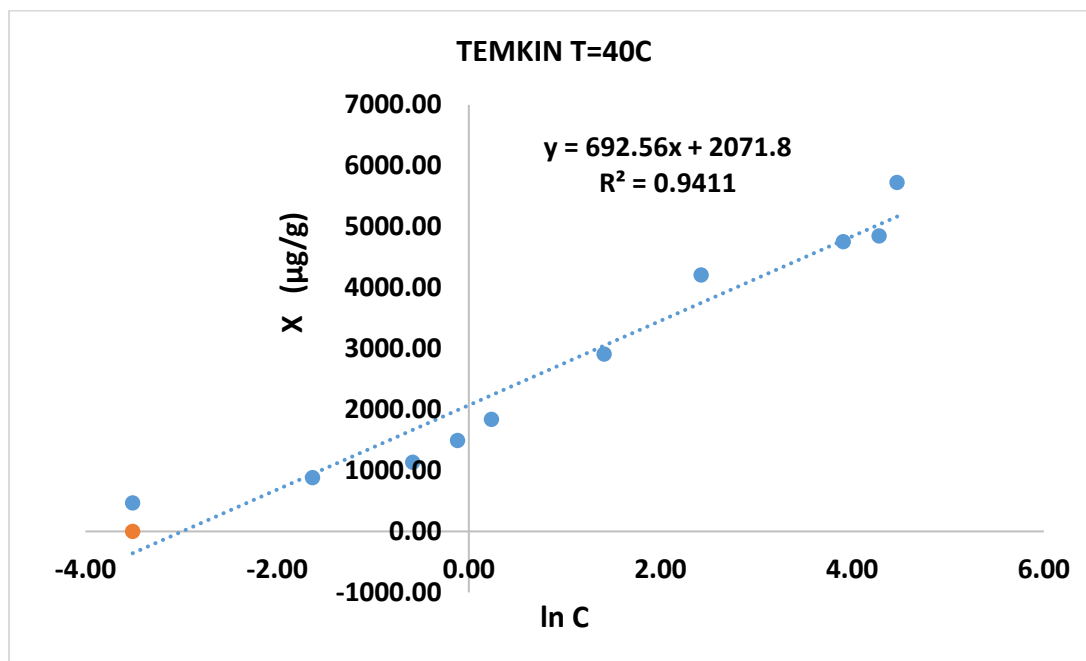
Για τους 40°C :



Διάγραμμα 4. Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας και της προσροφημένης ποσότητας μαγγανίου (C/X) προς την συγκέντρωση ισορροπίας(C) , (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C=mgMn/L) ισόθερμος Langmuir στους 40 °C.



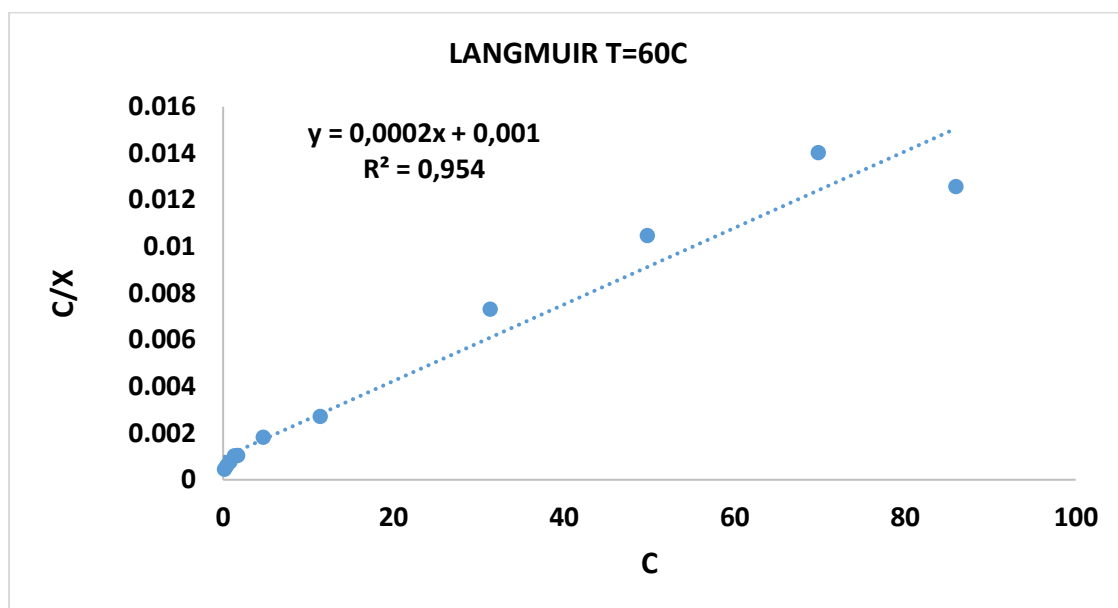
Διάγραμμα 5. Ο δεκαδικός λογάριθμος της προσροφημένης ποσότητας μαγγανίου (X) προς τον δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας(C) , (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C=mgMn/L) ισόθερμος Freundlich στους 40 °C.



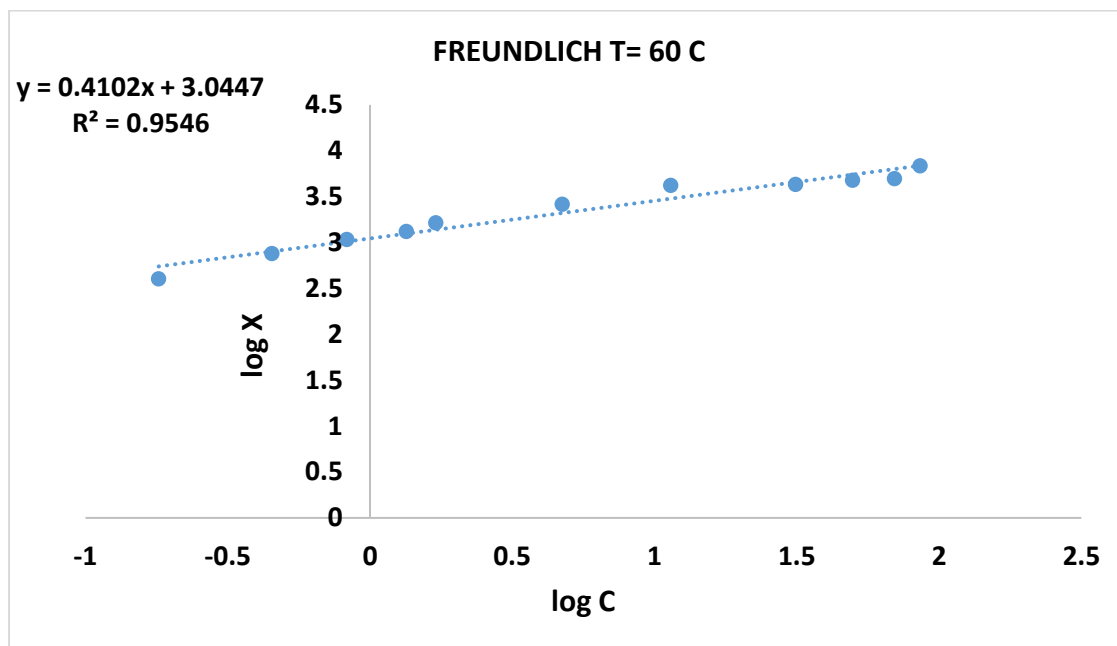
Διάγραμμα 6. Η προσροφημένη ποσότητα μαγγανίου (X) προς τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας(C) , (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C=mgMn/L) ισόθερμος Temkin στους 40 °C.

Η τιμή του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) έδειξε άριστη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και στα τρία μοντέλα και η σειρά προσαρμογής στους 40°C είναι Langmuir>Freundlich>Temkin

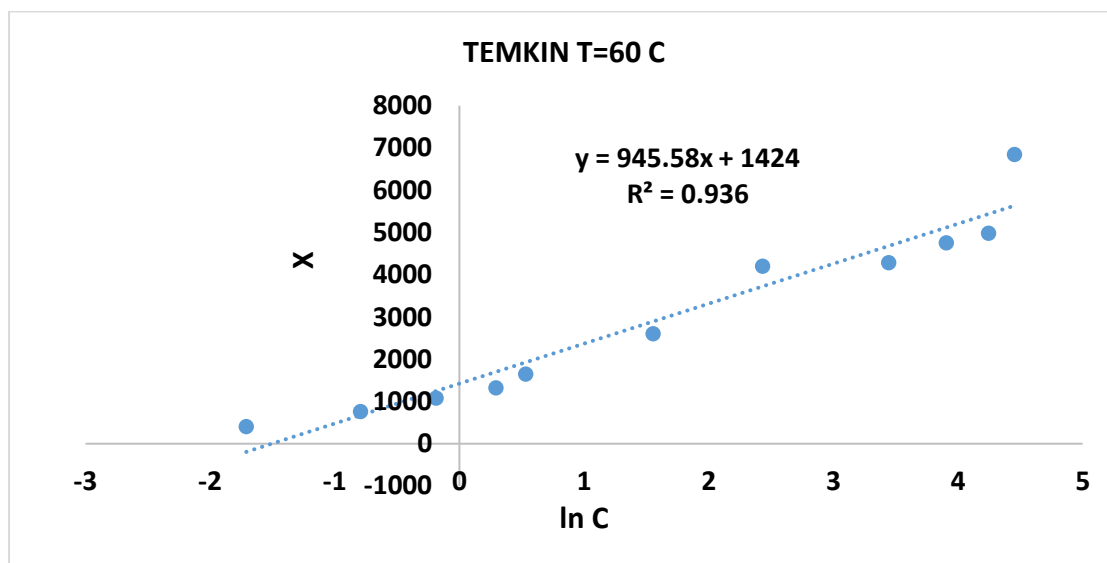
Για τους 60°C :



Διάγραμμα 7. Ο λόγος της συγκέντρωσης ισορροπίας και της προσροφημένης ποσότητας μαγγανίου (C/X) προς την συγκέντρωση ισορροπίας(C) , (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C=mgMn/L) ισόθερμος Langmuir στους 60 °C.

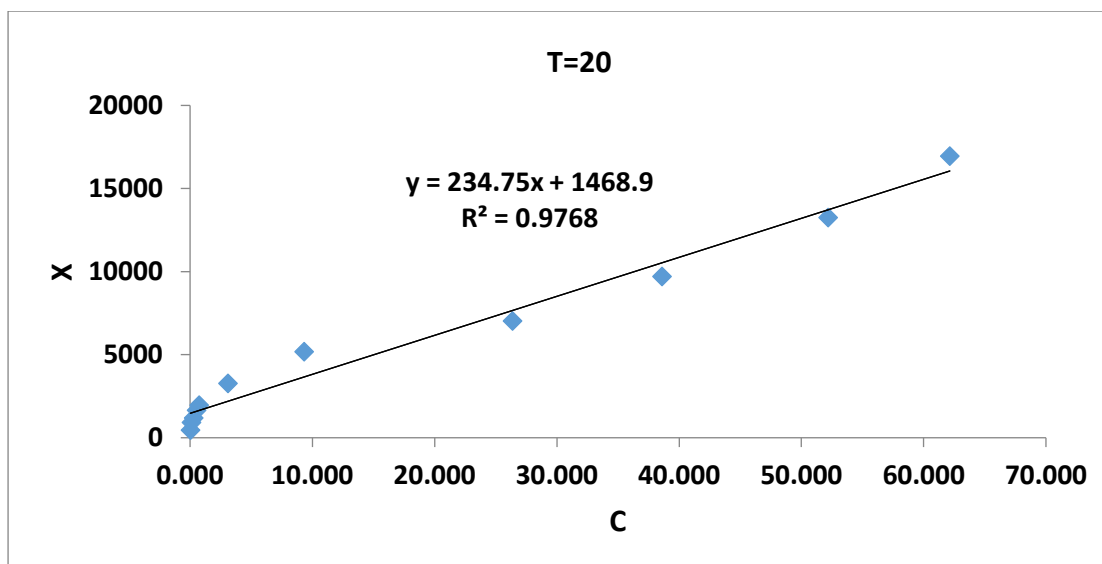


Διάγραμμα 8. Ο δεκαδικός λογάριθμος της προσροφημένης ποσότητας μαγγανίου (X) προς τον δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας (C), (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C=mgMn/L) ισόθερμος Freundlich στους 60 °C.



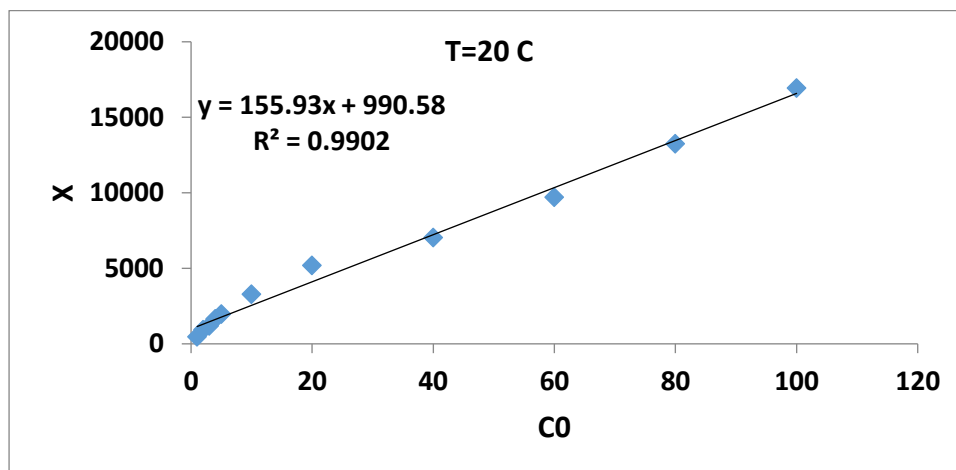
Διάγραμμα 9. Η προσροφημένη ποσότητα μαγγανίου (X) προς τον λογάριθμο της συγκέντρωσης ισορροπίας (C), (X =mgMn/Kg αγριαγκινάρας, C=mgMn/L) ισόθερμος Temkin στους 60 °C.

Από τα διαγράμματα 1 έως 9 και τις τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (R^2) προκύπτει άριστη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και στα τρία μοντέλα και η σειρά προσαρμογής είναι στους 20°C Freundlich>Langmuir>Temkin στους 40°C Langmuir>Freundlich>Temkin και στους 60°C Langmuir = Freundlich>Temkin.



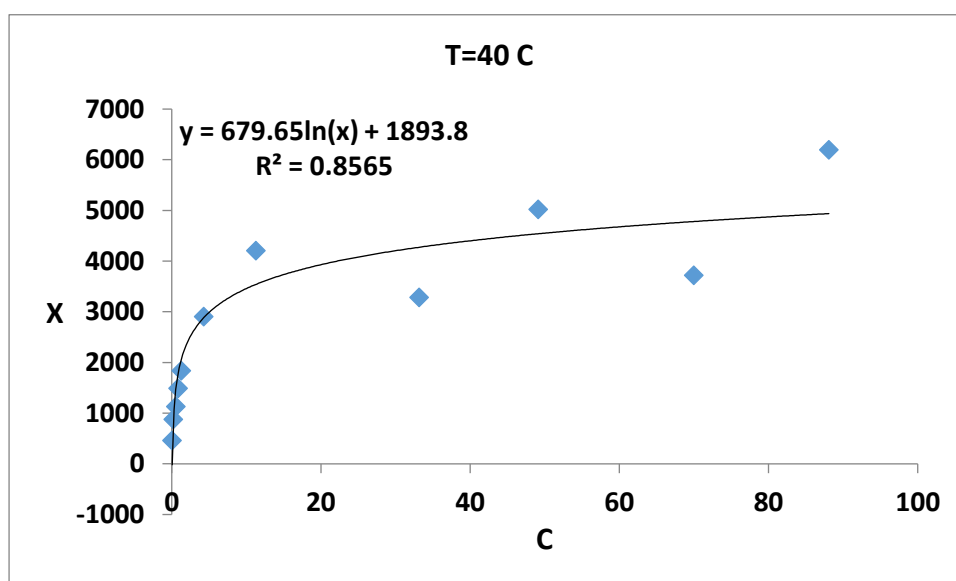
Διάγραμμα 10. Η προσρόφηση του μαγγανίου (χ σε mg/kg) από την αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μαγγανίου (mg/L) στην ισορροπία στους 20°C.

Από τη γραφική παράσταση της προσρόφησης μαγγανίου (Mn) από την ενεργοποιημένη αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μαγγανίου στην ισορροπία (Διάγραμμα 10), προκύπτει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας μαγγανίου και της συγκέντρωσης μαγγανίου στην ισορροπία. Αυτό σημαίνει ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του μαγγανίου στην ισορροπία τόσο αυξάνει γραμμικά και η προσρόφηση του μαγγανίου από την αγριαγκινάρα.

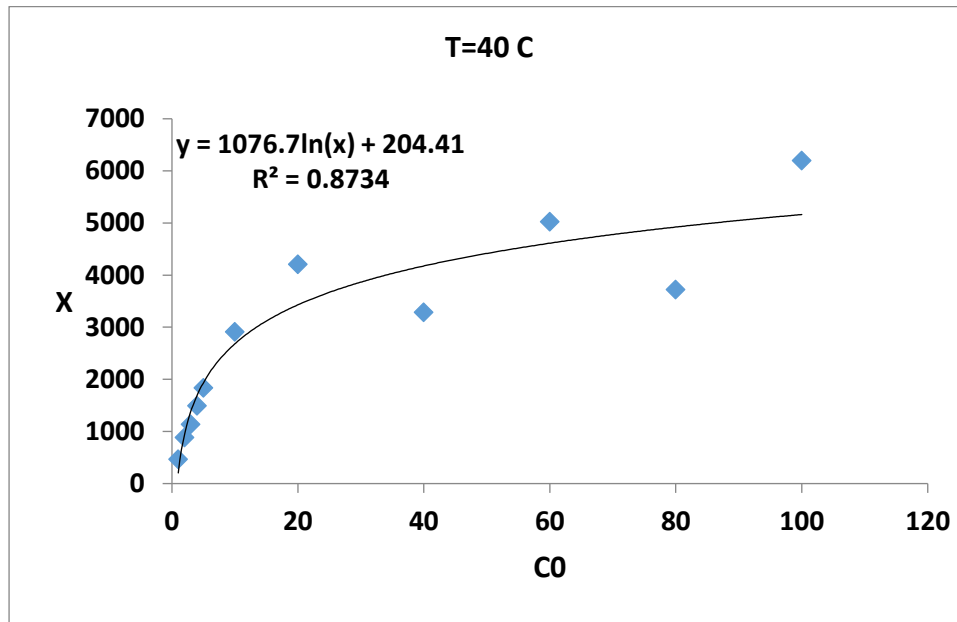


Διάγραμμα 11. Η προσρόφηση του μαγγανίου από την αγριαγκινάρα (χ σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του μαγγανίου (mg/l) στο διάλυμα στους 20° C.

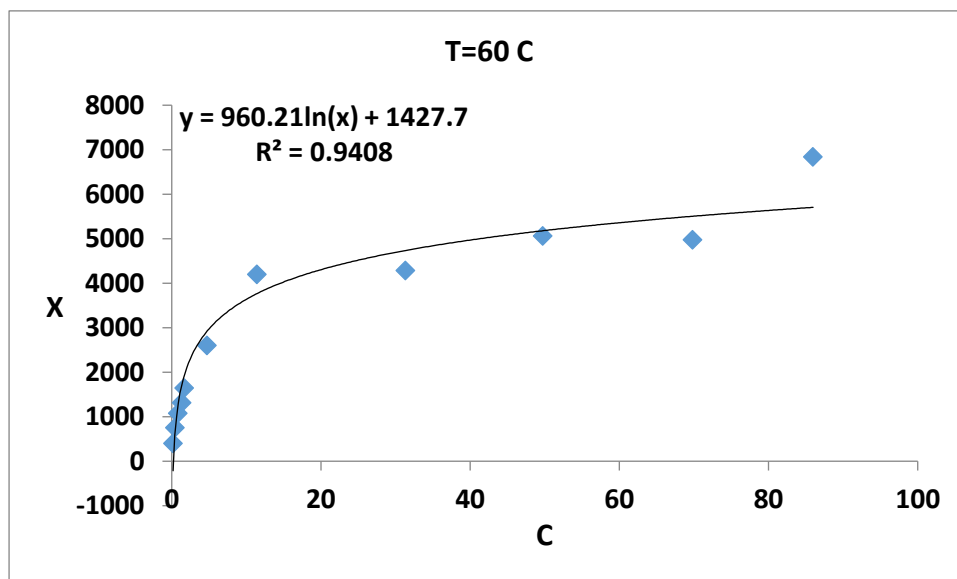
Από το διάγραμμα 11 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του μαγγανίου τόσο αυξάνεται γραμμικά και η προσρόφηση του μαγγανίου από το ξύλο της αγριαγκινάρας.



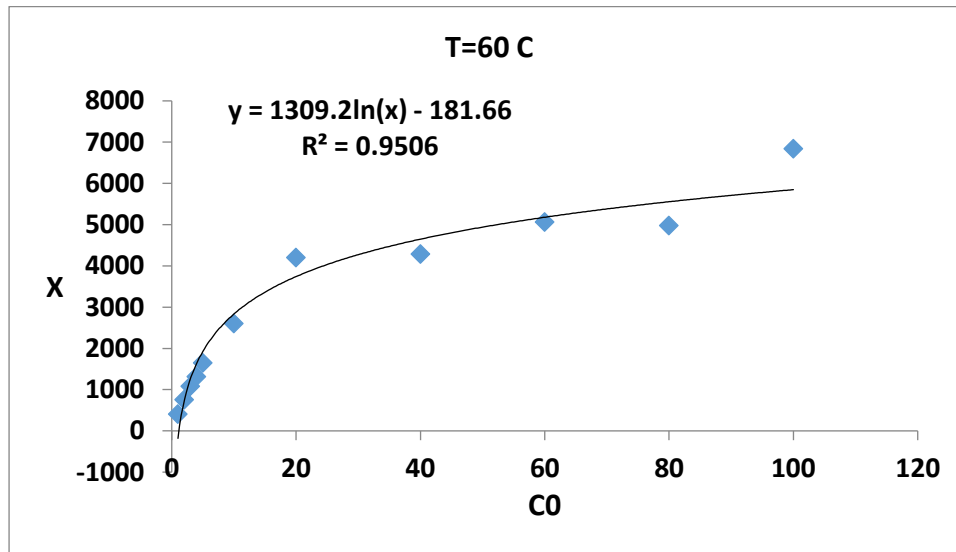
Διάγραμμα 12. Η προσρόφηση του μαγγανίου (Mn σε mg/kg) από την αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μαγγανίου (mg/l) στην ισορροπία στους 40°C.



Διάγραμμα 13. Η προσρόφηση του μαγγανίου από την αγριαγκινάρα (χ σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του μαγγανίου (mg/l) στο διάλυμα στους 40° C.



Διάγραμμα 14. Η προσρόφηση του μαγγανίου (σε mg/kg) από την αγριαγκινάρα σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μαγγανίου (σε mg/l) στην ισορροπία στους 60°C.



Διάγραμμα 15. Η προσρόφηση του μαγγανίου από την αγριαγκινάρα (χ σε mg/kg) σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του μαγγανίου (C_0 σε mg/l) στο διάλυμα στους 60°C

Πίνακας IV. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης του μαγγανίου της ισόθερμης Langmuir για την αγριαγκινάρα στους 20, 40 και 60°C

Θερμοκρασία	R ²	q _e _{max}	K	a	B
20	0,8339	14285,7	0,116	0,00007	0,0006
40	0,9888	5000	0,4	0,0002	0,0005
60	0,954	5000	0,2	0,0002	0,001

Πίνακας V. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης και οι σταθερές προσρόφησης του μαγγανίου της ισόθερμης Freundlich 0<β<1 για την αγριαγκινάρα στους 20, 40 και 60°C

Θερμοκρασία	β	α	R ²
20	0,4376	3,3276	0,9877
40	0,3116	3,1842	0,9709
60	0,4102	3,0447	0,9546

Πίνακας VI. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (R²) και οι σταθερές (α, β) προσρόφησης του μαγγανίου της ισόθερμης Temkin για την αγριαγκινάρα στους 20, 40 και 60° C.

Θερμοκρασία	β	α	R ²
20	1820,1	3833,8	0,7669
40	692,56	2071,8	0,9411
60	945,58	1424	0,936

Από τον πίνακα IV παρατηρούμε ότι η μέγιστη προσρόφηση του μαγγανίου από την αγριαγκινάρα είναι στους 20°C και ισούται με 14285,7mg/kg. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στους 40 και στους 60°C η προσρόφηση μειώνεται και γίνεται ίση με 5000mg/kg. Η τιμή του a είναι η ίδια και στους 40 και στους 60°C και ίση με 0,0002, ενώ στους 20 μειώνεται σε 0,00007. Η τιμή του b στους 20 είναι 0,0006 και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 20 στους 40 βαθμούς μειώνεται λίγο και η τιμή του b και γίνεται 0,0005. Ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40 στους 60°C αυξάνεται και γίνεται ίση με 0,001. Οι τιμές του R^2 δείχνουν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στους 40°C απ' ότι στους 60 και 20°C αντίστοιχα για την ισόθερμη Langmuir.

Στον πίνακα V παρατηρούμε ότι ο ρυθμός προσρόφησης του μαγγανίου (α) από την αγριαγκινάρα είναι πιο αυξημένος στους 20°C απ' ότι στους 40 και 60°C. Η προσρόφηση (β) μειώνεται στους 40°C από την τιμή που είχε στους 20 και αυξάνεται πάλι στους 60°C με μικρότερη τιμή απ' ότι είχε στους 20. Τέλος, από τις τιμές του R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης) συμπεραίνουμε πολύ καλή προσαρμογή της εξίσωσης Freundlich και στις τρεις θερμοκρασίες με καλύτερη αυτή στους 20°C, ακολουθεί αυτή στους 60°C και κατόπιν αυτή στους 40°C.

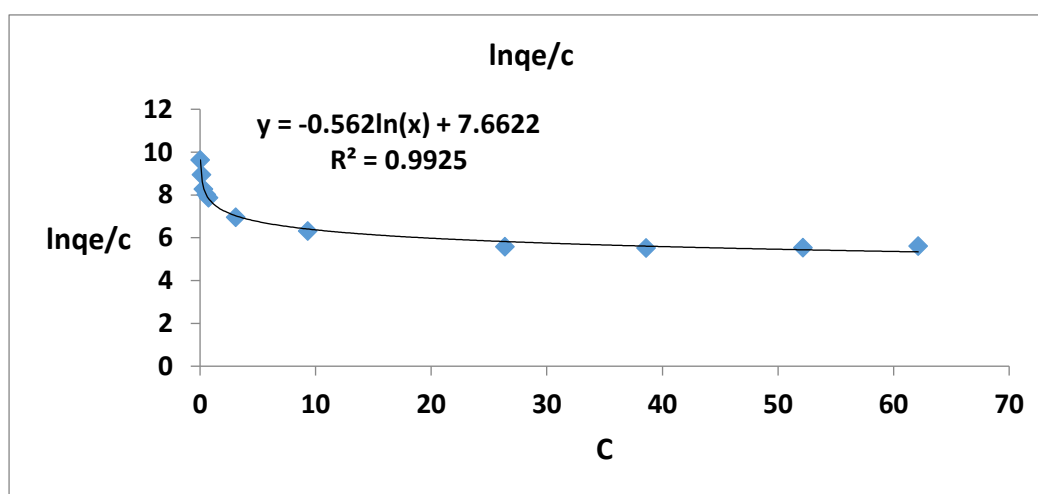
Από τον πίνακα VI μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το a μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Το β μειώνεται από τους 20°C στους 40°C, ενώ αυξάνεται από τους 40°C στους 60°C. Επίσης, οι τιμές του R^2 (συντελεστής γραμμικής συσχέτισης) δηλώνουν πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην Temkin στους 40 και 60°C και καλή στους 20°C.

4. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

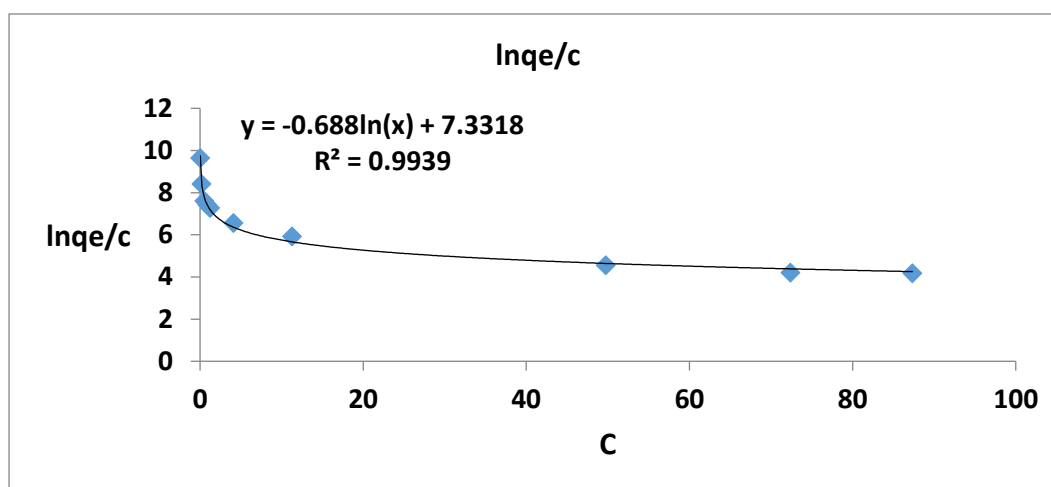
4.1 Μελέτη της συμπεριφοράς της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του μαγγανίου από την αγριαγκινάρα.

Για τον υπολογισμό του ΔG , ΔH , ΔS αρχικά υπολογίστηκε το $\ln K$ από τις γραφικές παραστάσεις του $\ln(q_e/C)$ συναρτήσει του C ($\ln(q_e/C) = aC + b$ όπου $b = \ln K$) για κάθε θερμοκρασία και κατόπιν τα ΔG , ΔH , ΔS από τους τύπους

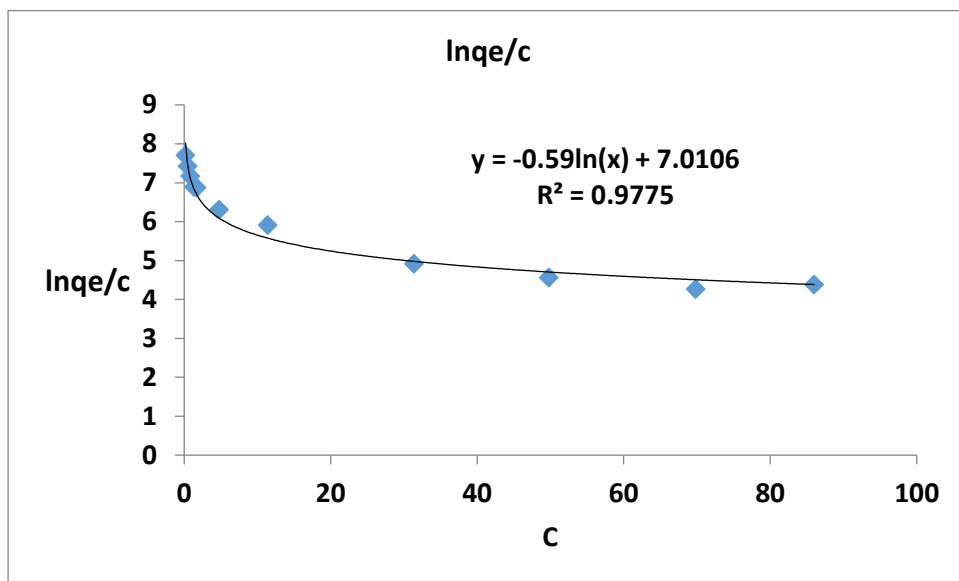
$$\Delta G^0 = -R * T * \ln K_C, \quad \ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}.$$



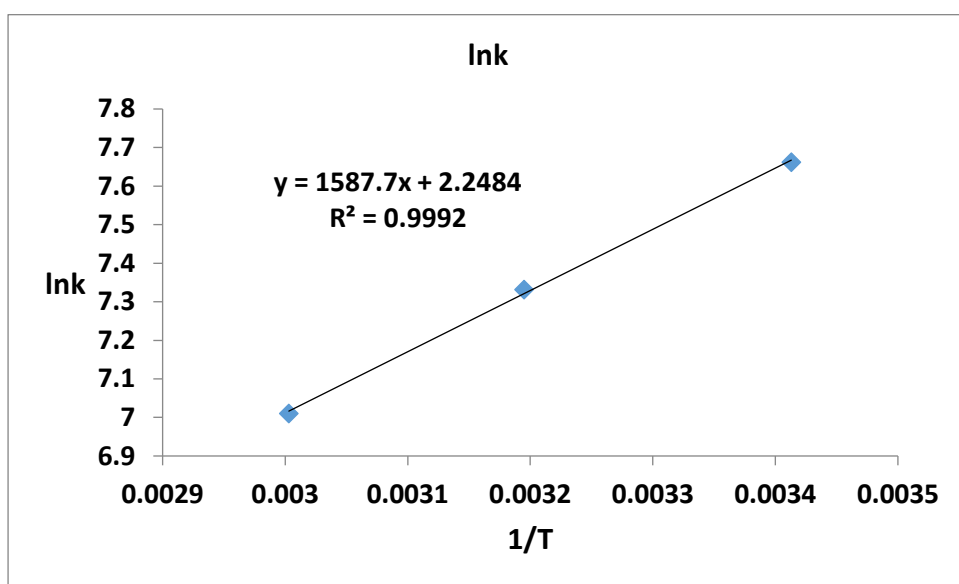
Διάγραμμα 16. Το διάγραμμα $\ln(q_e/c)$ συναρτήσει του C στους 20°C.



Διάγραμμα 17. Το διάγραμμα $\ln(q_e/c)$ συναρτήσει του C στους 40°C.



Διάγραμμα 18. Το διάγραμμα $\ln(q_e/c)$ συναρτήσει του C στους 60°C .



Διάγραμμα 19. Η γραφική παράσταση του $\ln K$ σε συνάρτηση με το $1/T$ από την κλίση της οποίας υπολογίζονται τα ΔH° και ΔS° .

Πίνακας VII. Οι τιμές του ΔG , ΔH , ΔS για την προσρόφηση του μαγγανίου (Mn) από την αγριαγκινάρα στις θερμοκρασίες 20, 40 και 60°C.

Υλικά	Θερμοκρασία	ΔS	ΔH	ΔG
Αγριαγκινάρα	20	2,2483*R	1587,7*R	-2245,026R
Αγριαγκινάρα	40	2,2483*R	1587,7*R	-2294.791R
Αγριαγκινάρα	60	2,2483*R	1587,7*R	-2334,53R

Η αρνητική τιμή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) υποδηλώνει ότι η απορρόφηση είναι αυθόρμητη και θερμοδυναμικά πραγματοποιήσιμη. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και η τιμή του ΔG μειώνεται, αυτό σημαίνει μικρότερη κινητήρια δύναμη και επομένως μικρότερη ικανότητα απορρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στον πίνακα VII παρατηρούμε ότι η τιμή του ΔG μειώνεται από τους 20° C στους 40°C και από τους 40°C στους 60°C. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι στην πρώτη περίπτωση καθώς μειώνεται η θερμοκρασία έχουμε μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη και συνεπώς μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης στους 20°C. Επίσης, βλέπουμε ότι οι τιμές του ΔH (μεταβολή ενθαλπίας) είναι θετικές, άρα αυτό σημαίνει ότι η διαδικασία απορρόφησης είναι ενδόθερμη στη φύση. Οι τιμές του ΔS (μεταβολή εντροπίας) είναι θετικές, επομένως έχουμε αντίδραση χαμηλής τάξης κατά τη διάρκεια της απορρόφησης του μαγγανίου από την αγριαγκινάρα ή αλλιώς παρατηρείται μία αύξηση της αταξίας.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

- Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις Ισόθερμες Langmuir, Freundlich και Temkin προκύπτει η κάτωθι σειρά στους 20°C Freundlich>Langmuir>Temkin στους 40°C Langmuir>Freundlich>Temkin και στους 60°C Langmuir = Freundlich>Temkin.
- Επίσης από τη Langmuir προκύπτει ότι στους 20°C η μέγιστη προσρόφηση μαγγανίου από την αγριαγκινάρα είναι 14285,7 mg/kg ενώ στους 40 και 60 °C είναι 5000 m/kg
- Η αρνητική τιμή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) υποδηλώνει ότι η απορρόφηση είναι **αυθόρμητη και θερμοδυναμικά πραγματοποιήσιμη**. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και η τιμή του ΔG μειώνεται, αυτό σημαίνει μικρότερη κινητήρια δύναμη και επομένως **μικρότερη ικανότητα απορρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες**.
- Η θετική τιμή της ενθαλπίας δηλώνει ότι η αντίδραση είναι **ενδόθερμη στη φύση**.
- Οι τιμές του ΔS (μεταβολή εντροπίας) είναι θετικές, επομένως τα μόρια του μαγγανίου βρίσκονται σε υψηλή αταξία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

1. Adams F., 1965 Manganese in Black et al eds. Methods of soil Analysis. Part 2. Agronomy 9: 1011-1018. Am Soc. of Agron . Inc. Madison. Wis.
2. Aristoskaya, T. V. , and L. V. Zykina, 1979. Microorganisms as Indicators of R_2O_2 and Manganese accumulation processes in soils. Pochvovedenia. 1. pp 88.
3. A. Antunes, E. Amaral, M. Belgacem,(2000),*Cynaracardunculus* L.: chemical composition and soda-anthraquinone cooking, Industrial Crops and Products 12, 85-91
4. Bachman G.R., Miller W.B. Iron chelate inducible iron/manganese toxicity in zonal geranium. Journal of Plant Nutrition, 1995, 18, 1917-1929.
5. Bergmann, W. 1992. Nutritional Disorders of Plants: Development, Visual and Analytical Diagnosis. GustavFischer, NewYork.
6. Bollard E.C.,1953.Manganese Deficiency of Apricot. New Zealand. Jour. Sci. Tech. 34 A: 471-472
7. Boyton, D.,A. Krochmal, and J. Konency, 1951. Leaf and Soil Analyses for Manganese in Relation to Interveinal Leaf Chlorosis in Some Sour Cherry,
8. Chapman, H. G., G. F. Liebic, and A.P. Vanselow, 1940. Some Nutritional Relationships, as Releaved by a Study of Mineral Degiciency.
9. Chapman, H. G., G. F. Liebic, and E. R. Parker, 1939. Manganese Studies on California Soils and Citrus Leaf Symptoms of Dificiency. Calif. Citograph 24 (12): 427,454, 25(1): 11-15
10. Chesworth W. 1991. Geochemistry of micronutrients. In Mortvedt J.J., Cox F.R., Shuman L.M., Welch R.M., eds, Micronutrients in agriculture. SoilScienceSocietyofAmerica, Madizon, WI, pp. 96-99.
11. Chili, L. M., 1954. Manganese and the Biology of the Olive Tree. Ann. sper. Agrar. (Rome) 8: 969-979

12. Cox, F. R., 1968. Development of a Yield Response Prediction and Manganese soil Test Interpretation for soybeans. *Agron. J.* 60: 521-524.
13. C. Christodoulou, C. Tsekos, G. Tsalidis, M. Fantini, K. Panopoulos, W. de Jong, E. Kakaras, Attempts on cardoon gasification in two different circulating fluidized bed, *Case Studies in Thermal Engineering*, 4 (2014) 42-52
14. C. David Cooper, F. C. (2009). *Air Pollution Control- A Design Approach* (4thed.). Waveland Pr Inc.
15. Crawford T.W. (Jr.), Stroehlein J.L., Kuehl R.O. Manganese and rates of growth and mineral accumulation in cucumber. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 1989, 114, 300-306
16. Cussler, E.L.,(1999), "Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems", Cambridge University Press, 2nd ed., U.K.
17. Elamin O.M., Wilcox G.E. Effect of magnesium and manganese nutrition on muskmelon growth and manganese toxicity. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 1986 α , 111, 582-587.
18. Elamin O.M., Wilcox G.E. Effect of magnesium and manganese nutrition on watermelon growth and manganese toxicity. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 1986 β , 111, 588-593.
19. El-Jaoual T., Cox D. Manganese toxicity in plants. *Journal of Plant Nutrition*, 1998, 21(2), 353-386.
20. E. Christaki, E. Bonos, P. Florou-Paneri,(2012),Nutritional and functional properties of *Cynara* Crops(Globe artichoke and Cardoon) and their potential applications: A review, *International Journal of Applied Science and Technology*, 2(2),64-70
21. Foy C.D., Scott B.J., Fisher J.A. 1988. Genetic differences in plant tolerance to manganese toxicity. In Graham R.D., Hannam J., Uren N.C., eds, *Manganese in soils and plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 293-307.
22. Foy C.D., Weil R.R., Coradetti C.A. Differential manganese tolerances of cotton genotypes in nutrient solution. *Journal of Plant Nutrition*, 1995, 18, 685-706.

23. Geering, H. R., J. F. Hodgson, and C. Sdano, 1969. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: IV. The Chemical state of Manganese in Soil Solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33: 81-85.
24. Gilkes, R. J., and R. M. McKenzie, 1988. In. *Manganese in Soil and Plants*, eds.
25. Graham, R. D., Hannam, R. j. and Uren, N. C. Kluwer. Dordrecht. Chap.2
26. Gupta U.C. Effects of manganese and lime on yield and on concentration of manganese, molybdenum, boron, copper, and iron in the boot stage tissue of barley. *Soil Science*, 1972, 114, 131-136.
27. Heenan D.P., Carter O.G. Influence of temperature on expression of manganese toxicity by two soybean varieties. *Plant and Soil*, 1977, 47, 219-227.
28. Horiguchi T. Mechanism of manganese toxicity and tolerance of plants. IV. Effects of silicon on alleviation of manganese toxicity of rice plants. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 1988a, 34, 65-73
29. J. Fernández, M. Dolores Curt, P. Luis Aguado, (2006), Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses, *Industrial Crops and Products* 24, 222-229.
30. Le Bot J., Kirkby E.A., van Beusichem M.L. Manganese toxicity in tomato plants: Effects on cation uptake and distribution. *Journal of Plant Nutrition*, 1990, 13, 513-525.
31. Marschner H. 1995. Mineral nutrition of higher plants. 2nd edition. Academic Press Limited, London.
32. Metcalf & Eddy: "Wastewater Engineering, Treatment and Residue", McGraw- Hill, 4th edition, p. 1138-1162, 2003
33. Metcalf & Eddy, R. b. G. T., (2003), "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse", Tata McGraw
34. Metcalf & Eddy, (2003) "Wastewater Engineering, Treatment and Residue", McGraw- Hill, 4th edition, p. 1138-1162,
35. N. Kannan and M. M. Sundaram Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51(1) (2001) 25-40.

36. Reichman S.M. 2002. The response of plants to metal toxicity: a review focusing on copper, manganese and zinc. Australian Minerals and Energy Environment Foundation, Melbourne, Australia.
37. Robson A.D. 1988. Manganese in soils and plants – an overview. In Graham R.D., Hannam J., Uren N.C., eds, Manganese in soils and plants. Kluwer
38. Schlichting E., Sparrow L.A. 1988. Distribution and amelioration of manganese toxic soils. In Graham R.D., Hannam J., Uren N.C., eds, Manganese in soils and plants. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 277-292. Schönherr
39. Watanabe H., Kurahashi M., Kojima I., Honda K., Fukumoto N. Nondestructive determination of manganese state in rice leaf by X-ray absorption spectrometry. Soil Science and Plant Nutrition, 1990, 36, 149.
40. Winterhalder E.K. Differential resistance of two species of Eucalyptus to toxic soil manganese levels. The Australian Journal of Science, 1963, 25, 363-364.
41. Wissemeier A.H., Dienes A., Hergenröder A., Horst W.J., Mix-Wagner G. Callose formation as a parameter for assessing genotypical plant tolerance of aluminium and manganese. Plant and Soil, 1992, 146, 67-75.

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Αναλογίδης, Δ. 2000. Έδαφος, θρεπτικά στοιχεία και φυτική παραγωγή. Εκδόσεις Αγρότυπος Α.Ε. Αθήνα
2. Βουρλιώτης Π., (2010), «Τυποποίηση-καύση στερεών καυσίμων βιομάζας σε λέβητες νερού», Ημερίδα: Συστήματα θέρμανσης με βιομάζα, Διοργάνωση: «Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ)», στο πλαίσιο του Ecoforum της 3^{ης} Διεθνούς Έκθεσης «ECOTEC-Τεχνολογίες περιβάλλοντος», που διοργανώνει η εταιρία «ΤεχνοεκδοτικήΕχρη».
3. Δ. Ιωάννης – Χανδρινός, «Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης, Γ' Έκδοση, Ε.Μ.Π, Αθήνα 1997
4. Θεριός Ι. 1996 Ανόργανη θρέψη και λιπάσματα. Εκδόσεις Γ. Δεδούση, Θεσσαλονίκη, 392 σελ.
5. «Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού», Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.
6. Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα χημείας.
7. Μήτσιος, Ι.Κ. 2001. Εδαφολογία. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
8. Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα.
9. Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Γονιμότητα Εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα

Άλλες ιστοσελίδες

1. <http://www.mani.org.gr/hlorida/31agginara/agg.htm#Αγριαγκινάρα>